



②

Deutsche Kl.: 12 o, 25
12 q, 29/01
45 l, 9/24

⑩

Offenlegungsschrift 2231 312

⑪

Aktenzeichen: P 22 31 312.8-42

⑫

Anmeldetag: 26. Juni 1972

⑬

Offenlegungstag: 11. Januar 1973

Ausstellungsriorität: —

⑩ Unionspriorität

⑪ Datum: 29. Juni 1971

⑫ Land: Japan

⑬ Aktenzeichen: 47808-71

⑭ Bezeichnung: Cyclopropancarbonsäure- α -cyanbenzylester, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Insektizide und Akarizide

⑮ Zusatz zu: —

⑯ Ausscheidung aus: —

⑰ Anmelder: Sumitomo Chemical Co. Ltd., Osaka (Japan)

Vertreter gem. § 16 PatG: Vossius, V., Dipl.-Chem. Dr. rer. nat., Patentanwalt, 8000 München

⑲ Als Erfinder benannt: Matsuo, Takashi, Amagasaki; Itaya, Nobushige, Ikeda; Okuno, Yositosi; Mizutani, Tshio; Toyonaka; Ohno, Nobuo, Ikeda (Japan)

Prüfungsantrag gemäß § 28b PatG ist gestellt

T 2231 312

BEST AVAILABLE COPY

26. JUNI 1972

u.Z.: K 013 (Vo/kä)

POS - 28 290

SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED

Osaka, Japan

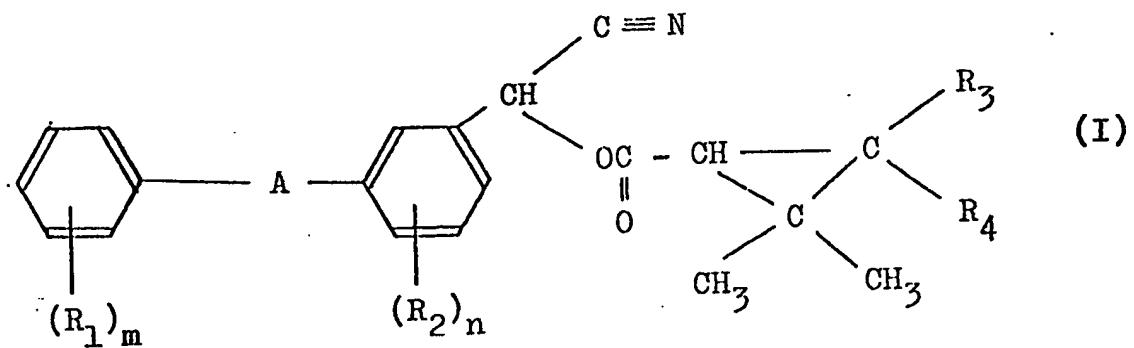
"Cyclopropancarbonsäure- α -cyanbenzylester, Verfahren zu ihrer
Herstellung und ihre Verwendung als Insektizide und Akarizide"

Priorität: 29. Juni 1971, Japan, Nr, 47 808/71

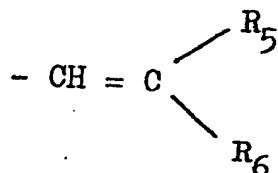
Pyrethrumextrakte werden seit langem als Insektizide verwendet, da sie gegenüber Warmblütern harmlos sind. In neuerer Zeit wurde ein Analoges der Wirkstoffe von Pyrethrumextrakten, d.h. Pyrethrin und Cinerin, synthetisch hergestellt und als Insektizid in den Handel gebracht. Dieser Stoff wird als "Allethrin" bezeichnet; vgl. M.S. Schechter und Mitarbeiter, Journal of the American Chemical Society, Bd. 71 (1949), S. 1517 und 3165, sowie H.J. Sanders und A.W. Taff, Industrial and Engineering Chemistry, Bd. 46 (1954), S. 414. Aus der DT-AS-1 283 843 ist ferner die im Handel mit "Tetramethrin" bezeichnete Verbindung, d.h. das N-(Chrysanthemoxymethyl)-1-cyclohexen-1,2-dicarbonsäureimid, bekannt. Pyrethrin, Allethrin und Tetramethrin zeichnen sich durch eine starke knock-down-Wirkung aus. Das im Handel unter der Bezeichnung "Resmethrin" bekannte Produkt, d.h. der Chrysanthemummonocarbonsäure-5-benzyl-3-

furylmethylester, der in der österreichischen Patentschrift 275 238 beschrieben ist, besitzt dagegen eine sehr starke abtötende Wirkung. Diese Insektizide werden in weitem Umfang zur Bekämpfung von Schadinsekten im Haushalt, der Landwirtschaft und Forstwirtschaft verwendet, da sie gegenüber Warmblütern nur eine geringe Toxizität aufweisen. Pyrethrin, Allethrin und Tetramethrin haben zwar eine starke knock-down-Wirkung, jedoch eine unbefriedigende abtötende Wirkung. Deshalb müssen sie zusammen mit Synergisten oder anderen Hilfsmitteln verwendet werden, um die abtötende Wirkung zu verstärken. Resmethrin andererseits hat zwar eine starke abtötende Wirkung, muß jedoch zusammen mit Tetramethrin und anderen Cyclopropancarbonsäureestern verwendet werden, um die knock-down-Wirkung zu verstärken. Außerdem sind diese Verbindungen wegen der komplizierten Herstellung der Ausgangsverbindungen teuer.

Gegenstand der Erfindung sind Cyclopropancarbonsäure- α -cyanbenzylester der allgemeinen Formel I

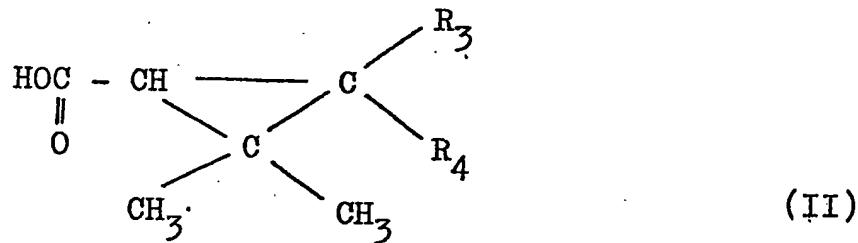


in der A ein Sauerstoffatom oder eine Methylengruppe, R_1 und R_2 , die gleich oder verschieden sind, ein Wasserstoff- oder Halogenatom oder einen niederen Alkylrest, R_3 ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe und R_4 ein Wasserstoffatom, eine Methyl- oder Phenylgruppe oder einen Rest der allgemeinen Formel

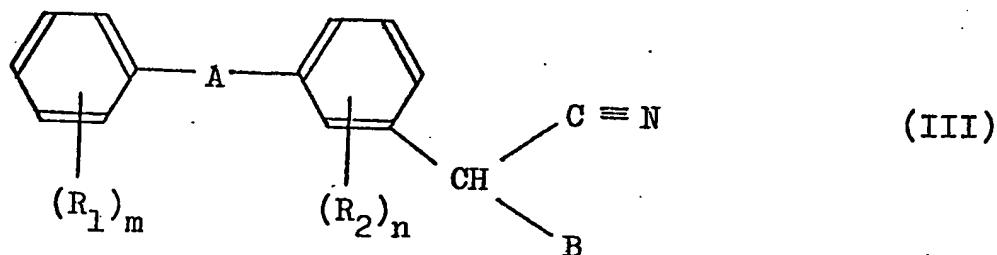


darstellt, in der R_5 ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe und R_6 ein Wasserstoffatom, eine Methyl-, Methoxycarbonyl- oder Methoxymethylgruppe bedeutet oder R_5 und R_6 miteinander zu einer Polymethylengruppe verbunden sind, mit der Maßgabe, daß R_4 eine Methylgruppe ist, wenn R_3 eine Methylgruppe bedeutet, und m und n ganze Zahlen mit einem Wert von 1 bis 3 sind.

Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung der Cyclopropancarbonsäure- α -cyanbenzylester der allgemeinen Formel I, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man eine Cyclopropancarbonsäure oder ihr reaktionsfähiges Derivat der allgemeinen Formel II



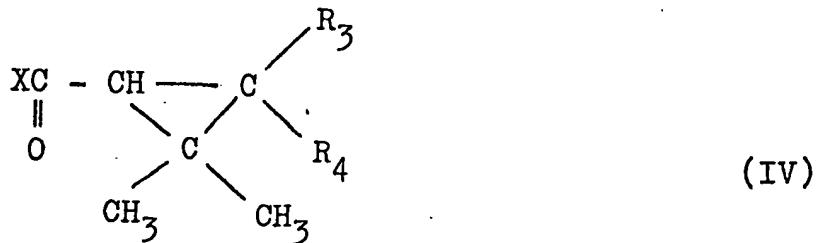
in der R_3 und R_4 die vorstehende Bedeutung haben, mit einem α -Cyanbenzylalkoholderivat der allgemeinen Formel III



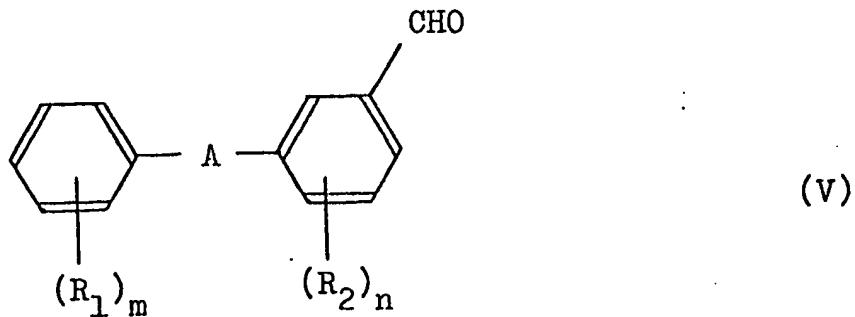
in der A , R_1 , R_2 , m und n die vorstehende Bedeutung haben und B eine Hydroxylgruppe, ein Halogenatom oder eine Tosyloxygruppe ist, umgesetzt.

2231312

Die Verbindungen der allgemeinen Formel I können auch durch Umsetzen eines Cyclopropancarbonsäurehalogenids der allgemeinen Formel IV



in der R_3 und R_4 die vorstehende Bedeutung haben und X ein Halogenatom darstellt, mit einem Benzaldehyd der allgemeinen Formel V



in der A, R_1 , R_2 , m und n die vorstehende Bedeutung haben, in Gegenwart von Natrium- oder Kaliumcyanid und gegebenenfalls in einem aprotischen Lösungsmittel hergestellt werden.

Als reaktionsfähige Derivate der Cyclopropancarbonsäure der allgemeinen Formel II kommen z.B. die Säurehalogenide, Säureanhydride und ihre Salze in Frage.

Bei Verwendung eines α -Cyanbenzylalkoholderivats der allgemeinen Formel III, in der der Rest B eine Hydroxylgruppe bedeutet, kann die Umsetzung mit der Cyclopropancarbonsäure der allgemeinen Formel II, deren Säurehalogenid oder Säureanhydrid durchgeführt werden.

2231312

Die Umsetzung des α -Cyanbenzylalkohols mit der freien Cyclopropancarbonsäure wird unter Erwärmung und unter wasserabspaltenden Bedingungen, vorzugsweise in Gegenwart eines sauren Katalysators, wie einer Mineralsäure, und in Gegenwart eines mit Wasser ein azeotrop siedendes Gemisch bildenden Lösungsmittels, wie Benzol oder Toluol, durchgeführt. Die Umsetzung kann auch in einem inerten Lösungsmittel, wie Benzol oder Petroläther, in Gegenwart eines wasserabspaltenden Mittels, wie Dicyclohexylcarbodiimid, durchgeführt werden. Man erhält nach diesem Verfahren den entsprechenden Ester in hoher Ausbeute.

Die Umsetzung des α -Cyanbenzylalkohols mit dem Cyclopropancarbonsäurehalogenid wird vorzugsweise bei Raumtemperatur und in Gegenwart eines Halogenwasserstofffakzeptors, z.B. eines tertiären Amins, wie Pyridin oder Triäthylamin, durchgeführt. Gewöhnlich wird die Umsetzung auch in einem inerten Lösungsmittel, wie Benzol, durchgeführt.

Die Umsetzung des α -Cyanbenzylalkoholderivats mit dem Cyclopropancarbonsäureanhydrid kann unter ähnlichen Bedingungen durchgeführt werden, wie die vorstehend geschilderte Umsetzung des Alkohols mit dem Säurehalogenid. Die Reaktion kann in Gegenwart oder Abwesenheit eines Lösungsmittels und unter Erwärmung durchgeführt werden.

Bei Verwendung eines α -Cyanbenzylalkoholderivats der allgemeinen Formel III, in der der Rest B ein Halogenatom oder eine Tosyloxygruppe bedeutet, wird als reaktionsfähiges Derivat der Cyclopropancarbonsäure der allgemeinen Formel II vorzugsweise ein Alkalimetallsalz oder das Salz eines tertiären Amins als

reaktionsfähiges Derivat der Cyclopropancarbonsäure eingesetzt.

Man kann das Alkalimetallsalz oder die entsprechende basische Verbindung während der Umsetzung zusammen mit der freien Cyclopropancarbonsäure zugeben und auf diese Weise das Salz bilden.

Die Umsetzung wird vorzugsweise in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels, wie Benzol, Aceton oder Dimethylformamid, und vorzugsweise unter Erwärmen bis zum Siedepunkt des verwendeten Lösungsmittels durchgeführt. Die bevorzugten Halogenatome für den Rest B sind Chlor- und Bromatome.

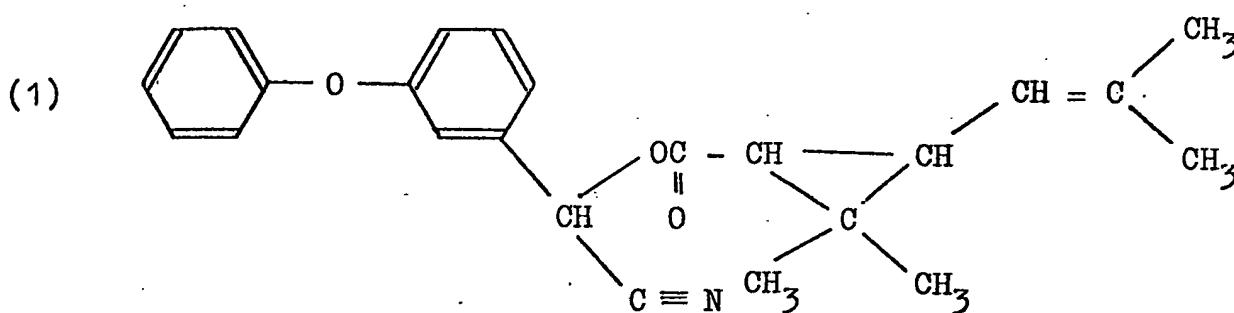
Die Cyclopropancarbonsäure der allgemeinen Formel II kann nach bekannten Methoden hergestellt und gegebenenfalls in bekannter Weise in reaktionsfähige Derivate umgewandelt werden.

Nach der zweiten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird ein Cyclopropancarbonsäurehalogenid der allgemeinen Formel IV mit dem Benzaldehyd der allgemeinen Formel V, gegebenenfalls gelöst in einem aprotischen Lösungsmittel zu einer wässrigen Lösung von Natrium- oder Kaliumcyanid gegeben, und das erhaltene Gemisch wird bis zur beendeten Umsetzung gerührt.

Das α -Cyanbenzylalkoholderivat der allgemeinen Formel III, in der B eine Hydroxylgruppe bedeutet, lässt sich durch Umsetzung des Benzaldehyds der allgemeinen Formel V mit Cyanwasserstoffsäure herstellen. Das entsprechende Halogenid oder Tosylat wird aus dem Alkohol und einem Halogenierungsmittel oder p-Toluolsulfonylchlorid hergestellt.

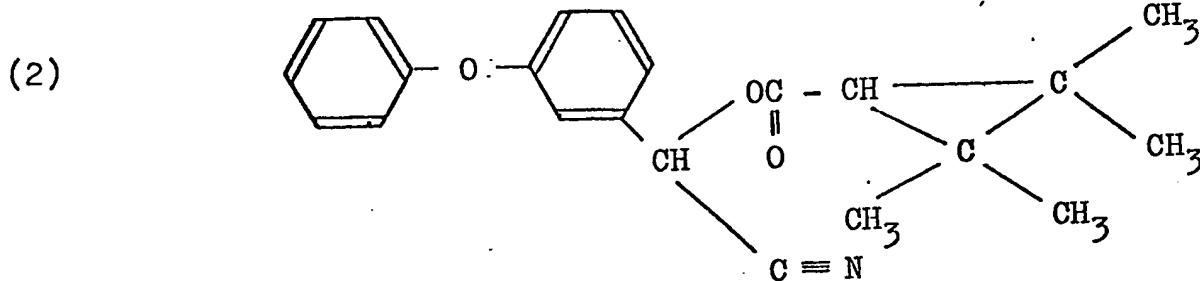
Die verfahrensgemäß eingesetzten Cyclopropancarbonsäuren der allgemeinen Formel II und die α -Cyanbenzylalkoholderivate der allgemeinen Formel III kommen in verschiedenen Stereoisomeren und optischen Isomeren vor. Die neuen Cyclopropancarbonsäureester der Erfindung umfassen sämtliche derartigen Formen.

Typische Beispiele für Cyclopropancarbonsäure- α -cyanbenzylester der allgemeinen Formel I sind nachstehend angegeben:



3-Phenoxy- α -cyanbenzyl-chrysanthemat

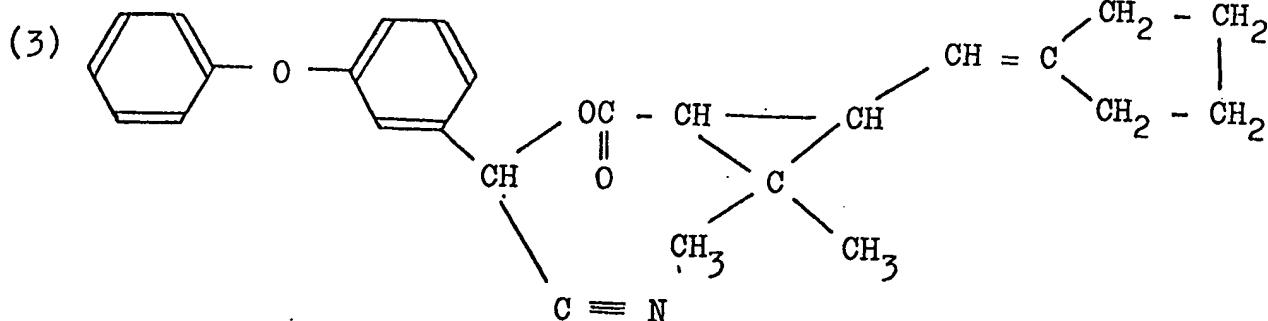
n_D^{26} 1,5488



3-Phenoxy- α -cyanbenzyl-2',2',3',3'-tetramethylcyclopropancarboxylat

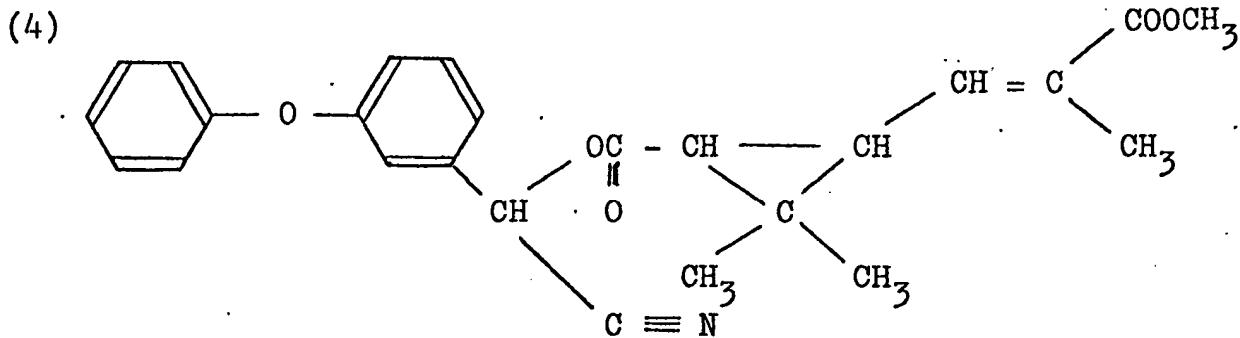
n_D^{25} 1,5283

2231312



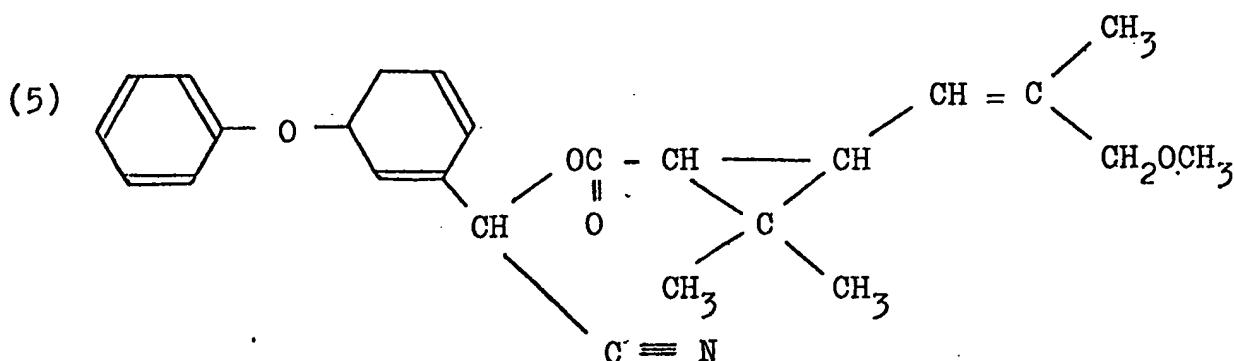
3-Phenoxy- α -cyanbenzyl-2',2'-dimethyl-3'-cyclopentylidenemethylcyclopropancarboxylat

n_D^{25} 1,5420



3-Phenoxy- α -cyanbenzyl-pyrethrat

n_D^{26} 1,5478



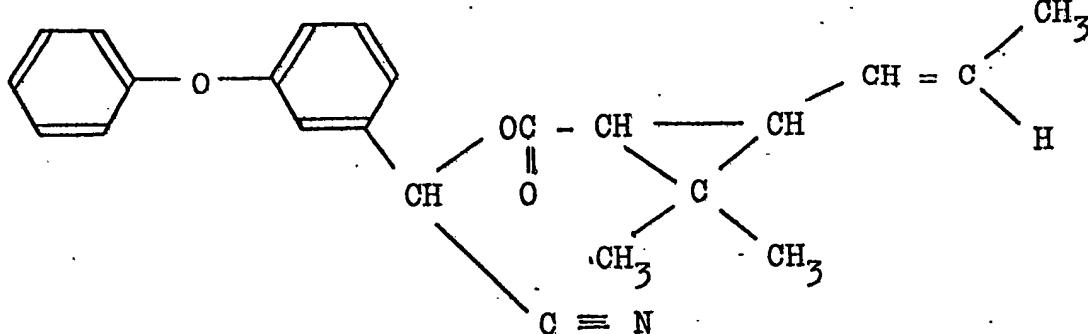
3-Phenoxy- α -cyanbenzyl-2',2'-dimethyl-3'-(2''-methoxy-methyl-1''-propenyl)-cyclopentylidenemethylcyclopropancarboxylat

n_D^{26} 1,5483

209882/1254

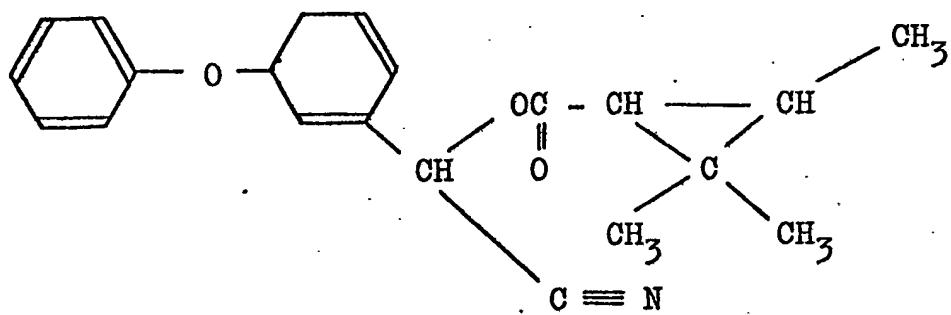
2231312

(6)



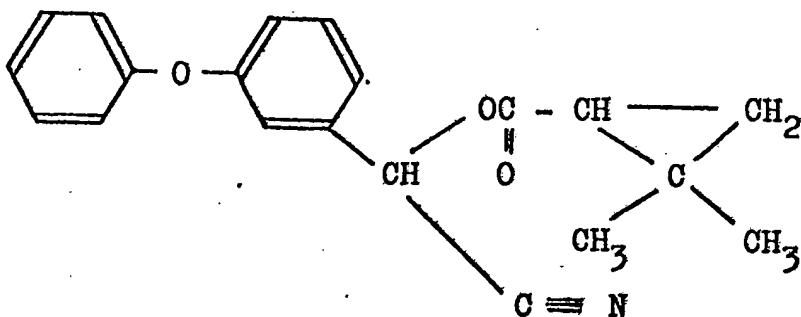
$n_D^{26,5}$ 1,5434

(7)



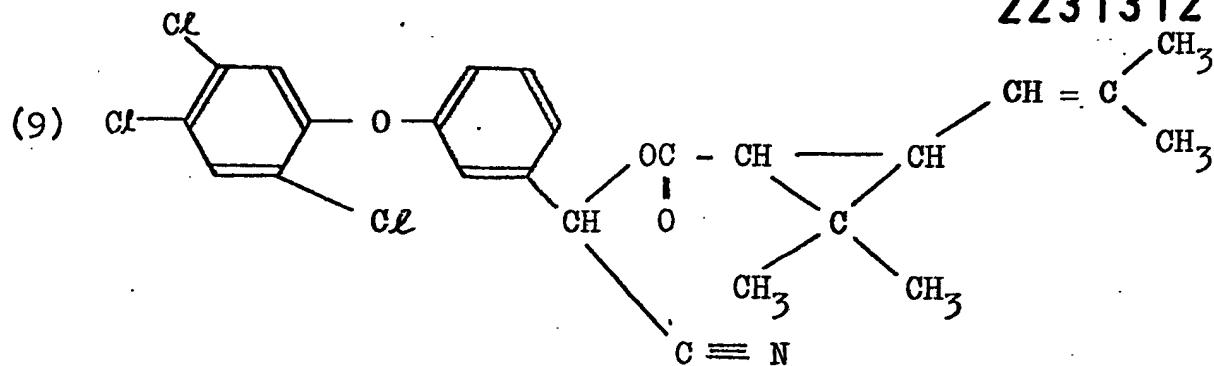
n_D^{25} 1,5471

(8)



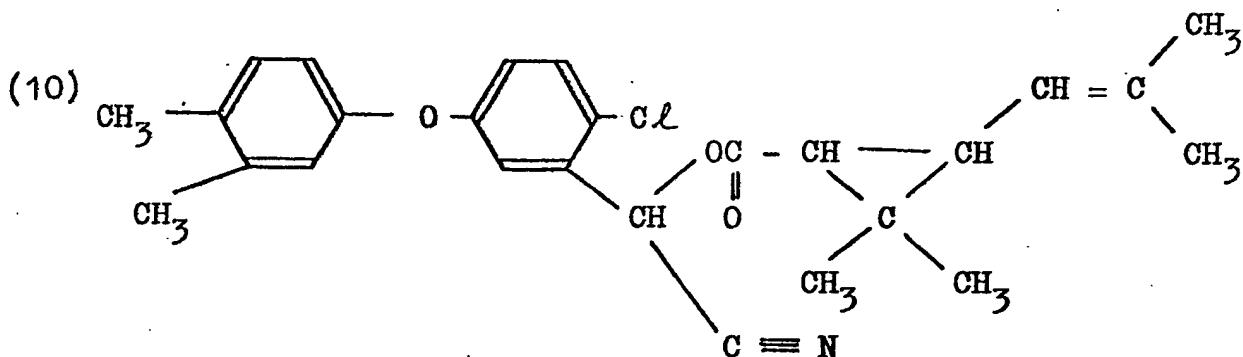
$n_D^{26,5}$ 1,5463

2231312



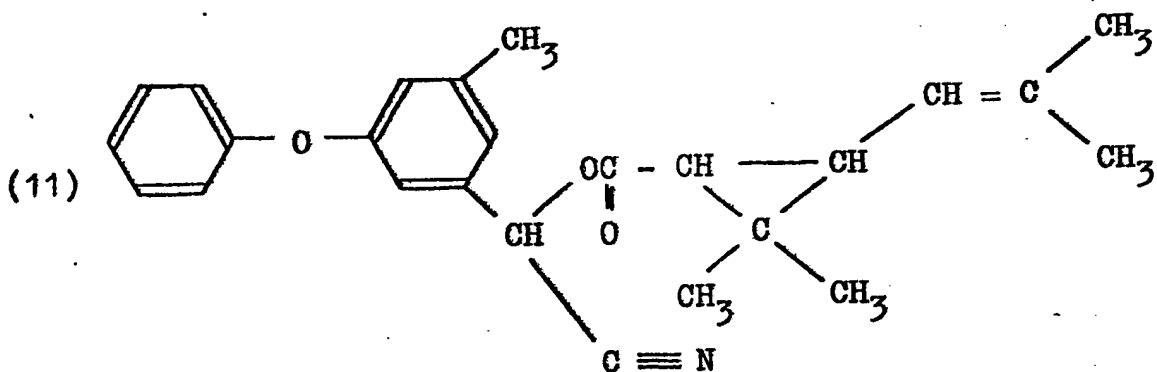
3-(2',4',5'-Trichlorphenoxy)- α -cyanbenzyl-chrysanthemate

$n_D^{26,5}$ 1,5527



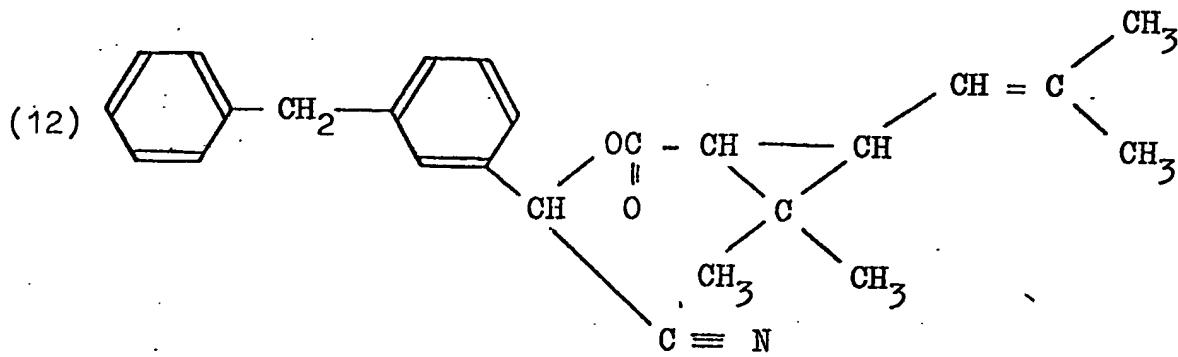
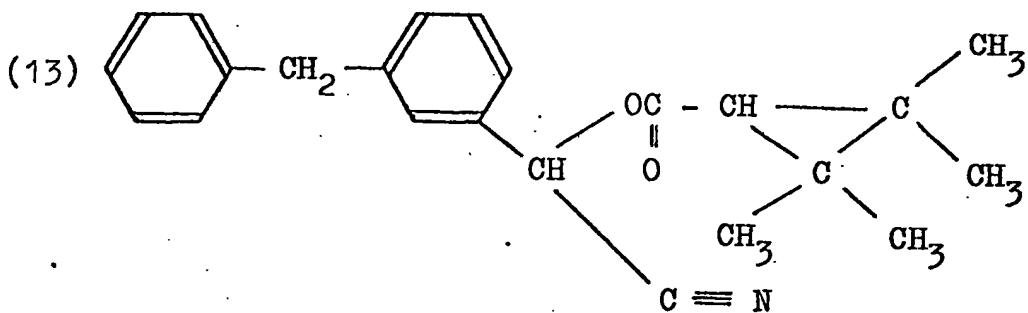
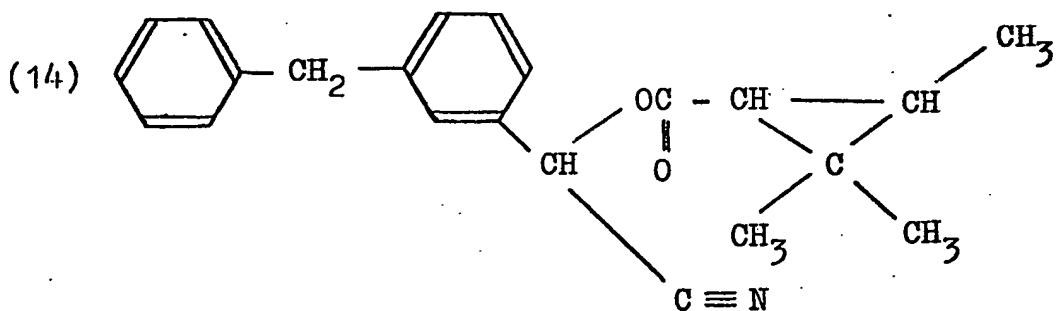
2-Chloro-3-(3',4'-dimethylphenoxy)- α -cyanbenzyl-chrysanthemate

n_D^{26} 1,5379

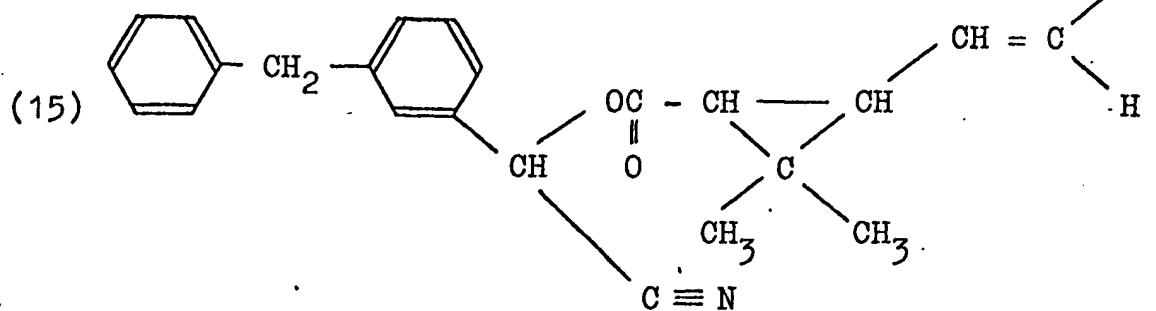


3-Methyl-5-phenoxy- α -cyanbenzyl-chrysanthemate

$n_D^{26,5}$ 1,5498

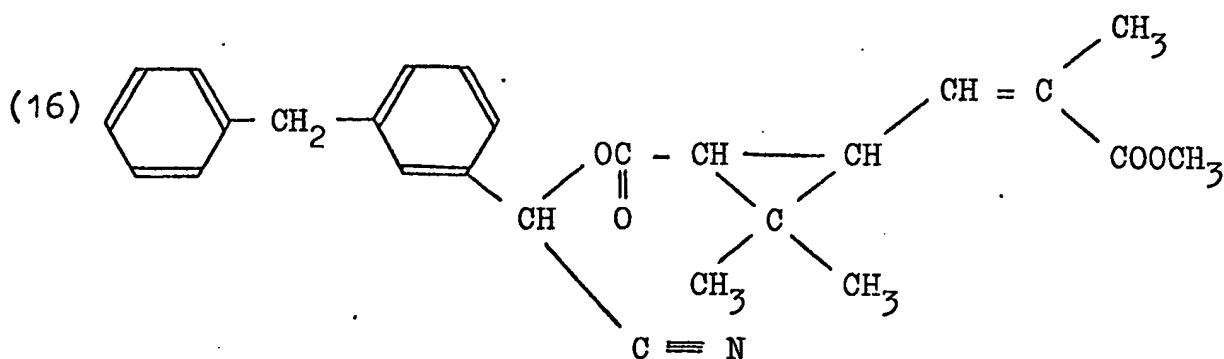
3-Benzyl- α -cyanbenzyl-chrysanthemate
 $n_D^{25,5}$ 1,5480
3-Benzyl- α -cyanbenzyl-2',2',3',3'-tetramethylcyclopropanecarboxylate
 $n_D^{25,5}$ 1,5378
3-Benzyl- α -cyanbenzyl-2',2',3'-trimethylcyclopropanecarboxylate
 n_D^{26} 1,5411

2231312



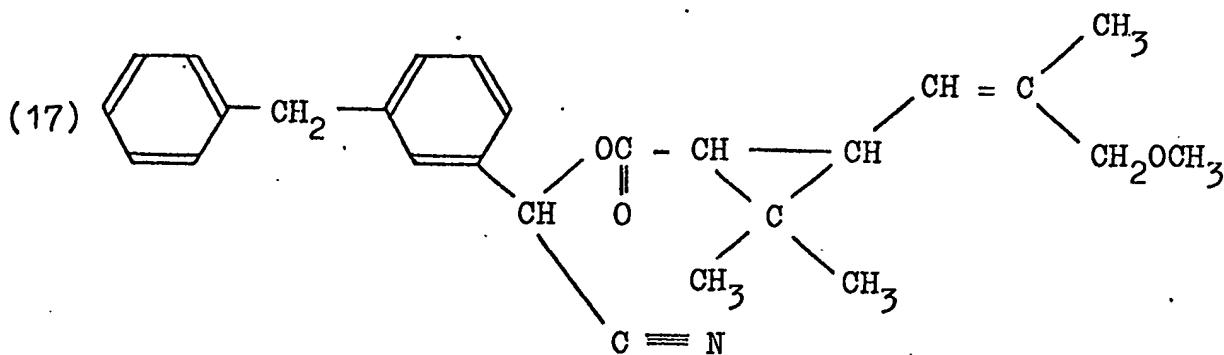
3-Benzyl- α -cyanbenzyl-2',2'-dimethyl-3'-(1"-trans-propenyl)-cyclopropancarboxylat

$n_D^{25,5}$ 1,5472



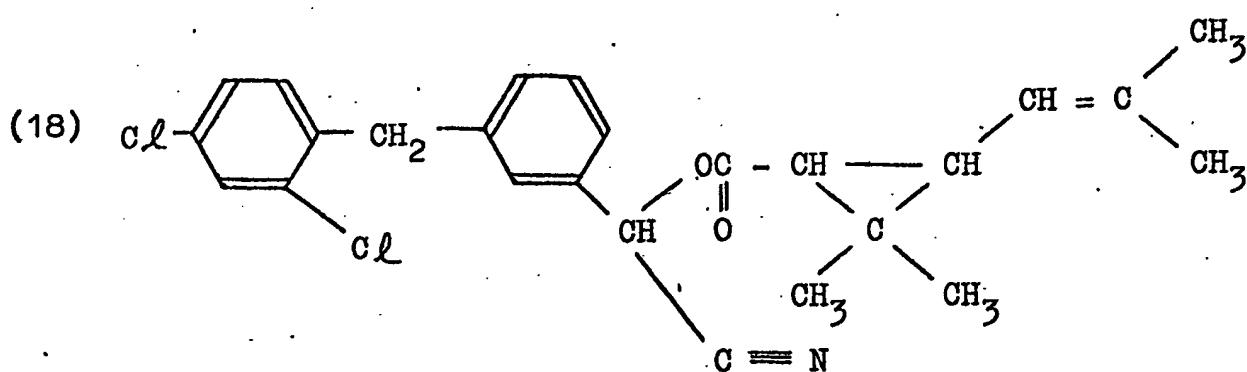
3-Benzyl- α -cyanbenzyl-pyrethrat

$n_D^{25,5}$ 1,5483

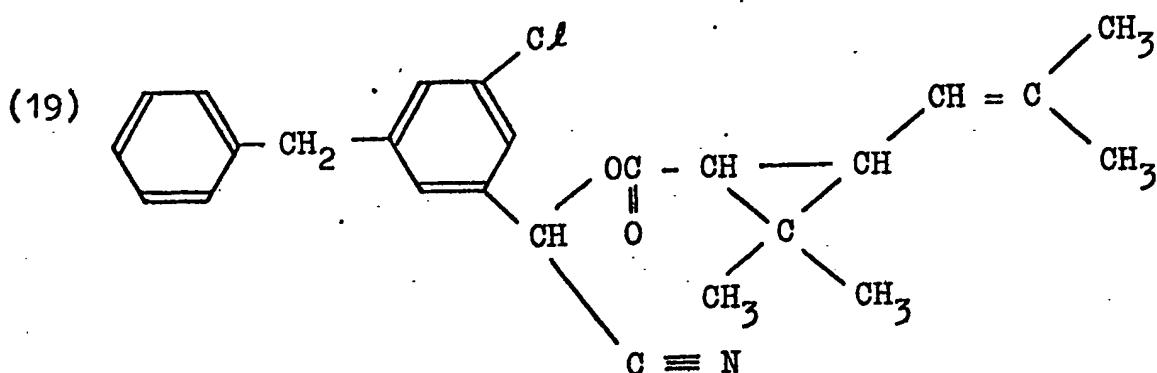


3-Benzyl- α -cyanbenzyl-2',2'-dimethyl-3'-(2"-methoxymethyl-1"-propenyl)-cyclopropancarboxylat

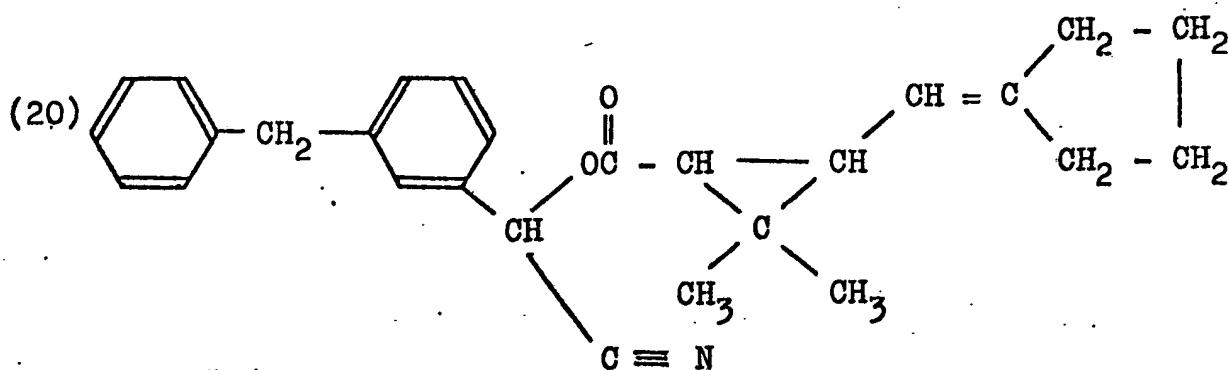
$n_D^{25,5}$ 1,5490



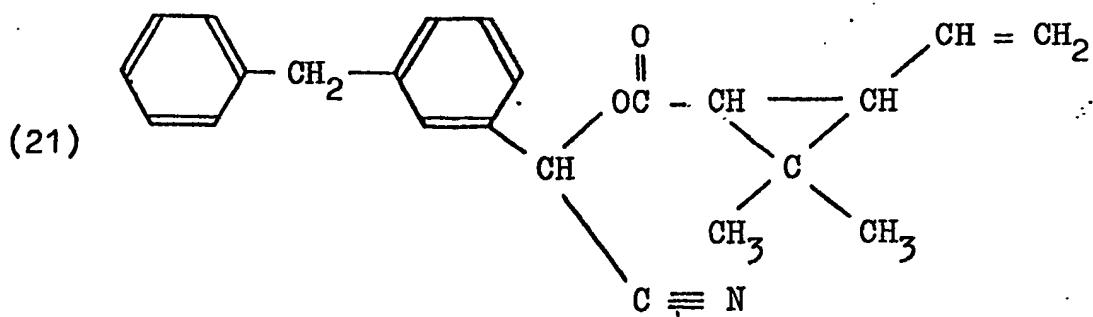
$n_D^{26,5}$ 1,5583



$n_D^{26,5}$ 1,5503

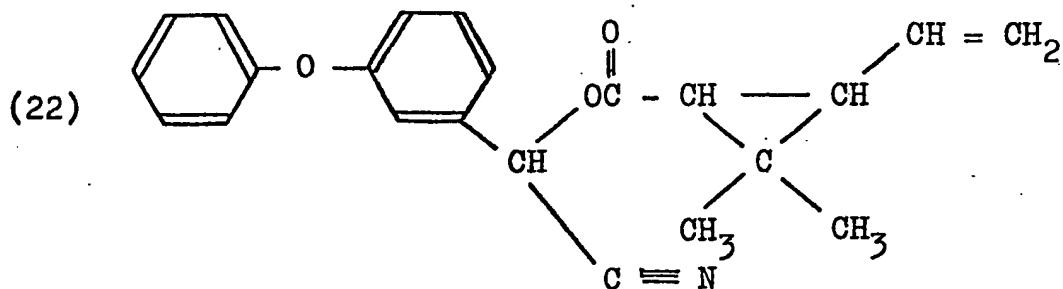


n_D^{26} 1,5428



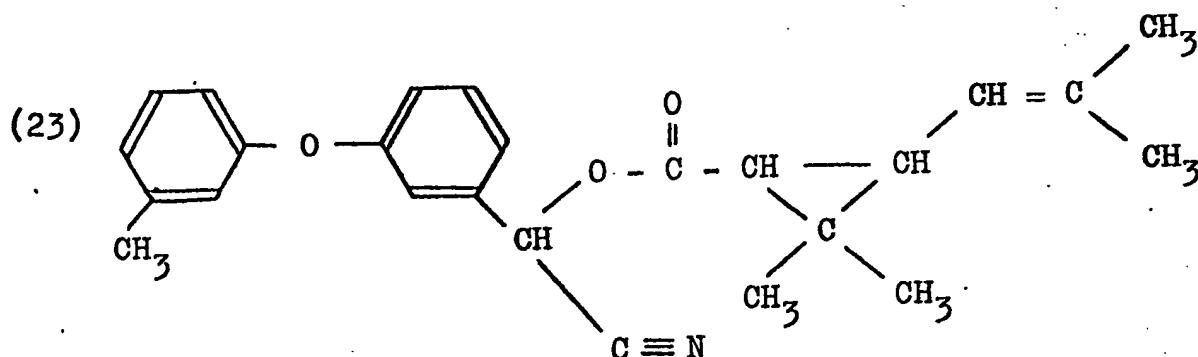
3-Benzyl- α -cyanbenzyl-2',2'-dimethyl-3'-vinylcyclopropanecarboxylat

$n_D^{26,5}$ 1,5476



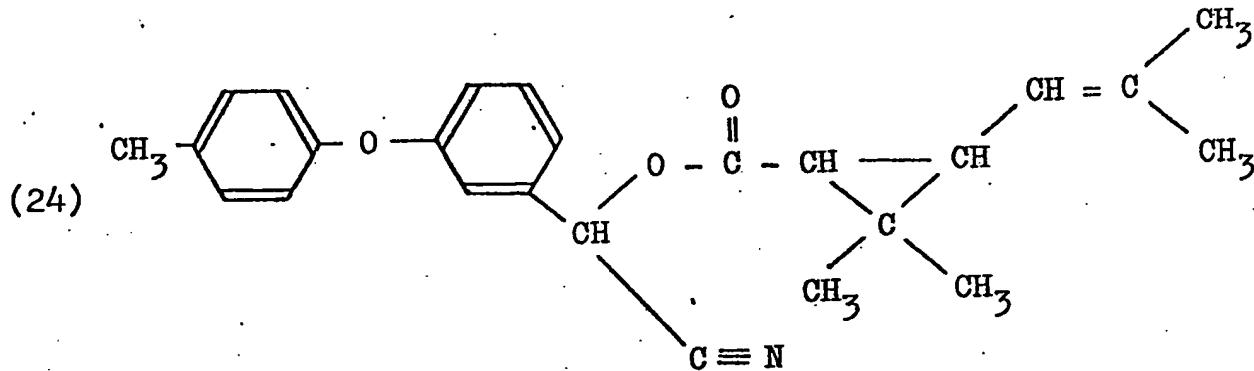
3-Phenoxy- α -cyanbenzyl-2',2'-dimethyl-3'-vinylcyclopropanecarboxylat

$n_D^{26,5}$ 1,5470



3-(m-Tolyloxy)- α -cyanbenzyl-chrysanthemate

n_D^{29} 1,5449

3-(p-Tolyloxy)- α -cyanbenzyl-chrysanthemate
 $n_D^{29,5} \quad 1,5452$

Die Cyclopropancarbonsäure- α -cyanbenzylester der allgemeinen Formel I sind wertvolle Insektizide und Akarizide mit niedriger Toxizität gegenüber Warmblütern. Bei oraler Verabreichung an Mäuse beträgt die LD₅₀ mehr als 500 mg/kg.

Die insektizide Wirkung der Cyclopropancarbonsäure- α -cyanbenzylester geht aus folgenden Versuchen hervor.

Versuch A

Die Verbindungen Nr. (1), (2), (12) und (13) sowie bekannte Insektizide werden in Aceton gelöst. Die Stammlösungen werden auf die zu untersuchende Konzentration verdünnt. Jede Lösung wird auf den Rücken des Prothorax von erwachsenen Stubenfliegen sowie auf den Kopf und den Schwanz von überwinternden Larven des Reisstengelbohrers aufgebracht. Bei den Stubenfliegen wird nach 24 Stunden und bei den Reisstengelbohrerlarven nach 3 Tagen die Mortalität (LD₅₀) bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle I zusammengestellt.

Tabelle I

Testverbindung	Wirkung an Stubenfliegen		Wirkung an Reissstengelbohrerlarven	
	LD ₅₀ (γ /Fliege)	relative Wirkung	LD ₅₀ (γ /Larve)	relative Wirkung
Verbindung Nr. (1)	0,03	2667	0,01	1300
" (2)	0,05	1600	0,007	1857
Bekannte Verbindung (A)	0,07	1143	0,72	18
Bekannte Verbindung (B)	0,11	727	0,38	34
Verbindung Nr. (12)	0,037	2162	0,019	684

2231312

- 17 -
Tabelle I - Fortsetzung

Verbindung Nr. (13)	0,062	1290	0,011	1182
Resmethrin	0,04	2000	0,20	65
Pyrethrin	0,52	154	0,24	54
Phenitrothion	0,64	125	0,13	100
Allethrin	0,80	100	-	-

209882/1254

Versuch B

Die Verbindungen Nr. (1), (2), (5), (6), (7), (12) und (13) sowie bekannte Verbindungen werden mit geruchsfreiem Kerosin auf die untersuchende Konzentration verdünnt.

In einem würfelförmigen Glaskasten mit einer Kantenlänge von 70 cm werden etwa 20 erwachsene Stubenfliegen bzw. 20 erwachsene Stechmücken freigelassen. Mit einem Zerstäuber werden jeweils 0,7 ml der Öllösung unter einem Druck von $1,5 \text{ kg/cm}^2$ gleichmäßig in dem Kasten versprüht. Es wird die knock-down-Zahl der Insekten in Zeitabständen beobachtet.

Der Versuch wird mehrmals mit jeder Öllösung wiederholt, und der KT_{50} -Wert, d.h. die Zeit, bis 50 Prozent der Insekten bewegungsunfähig sind, wird berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle II zusammengestellt.

Tabelle II

- 19 -

Testverbindung	Konzentration, (%)	Staubenfliegen		Stechmücken	
		KT ₅₀ , Sek.	Relative Wirkung	KT ₅₀ , Sek.	Relative Wirkung
Verbindung Nr. (1)	0,1	225	124	230	122
" (2)	0,1	193	145	185	151
Bekannte Verbindung (A)		0,3	< 30	394	< 30
Bekannte Verbindung (B)		0,3	< 100	242	< 100

209882 / 1254

2231312

Tabelle II - Fortsetzung

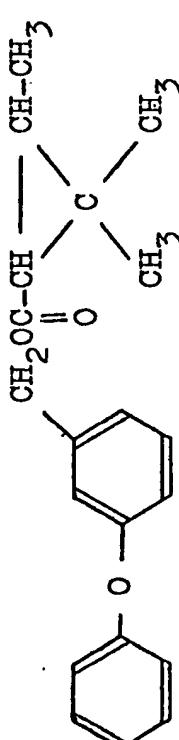
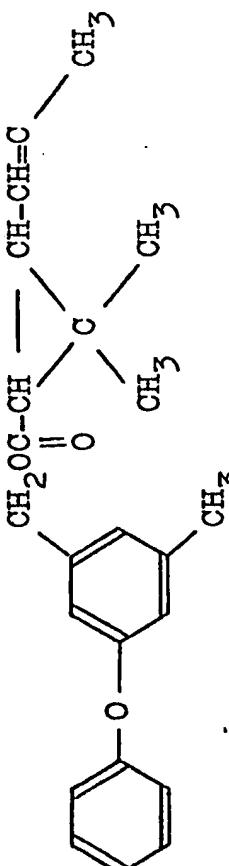
Verbindung Nr. (5)	0,1	143	196	149	188
" (6)	0,1	200	140	214	131
" (7)	0,1	150	187	132	210
Bekannte Verbindung (C)					
	0,3	237	< 100	225	< 100
Bekannte Verbindung (D)					
	0,3	446	< 30	459	< 30

Tabelle II - Fortsetzung

2231312

- 28 -

Tabelle II - Fortsetzung

Bekannte Verbindung (G)	CH ₃	CH-CH=C	0,3	440	< 30	472	< 30
Resmethrin	0,1				304	92	360
Allethrin	0,1				280	100	290
							100

209882/1254

2231312

Versuch C

Die Verbindungen Nr. (1), (2), (3), (5), (6), (12) und (13) sowie bekannte Insektizide werden in geruchsfreiem Kerosin zu Öllösungen unterschiedlicher Konzentration gelöst.

Nach der Drehtischmethode, die von F.L. Campbell, W.N. Sullivan in Soap and Sanitary Chemicals, Vol. 14, Nr. 6, S. 119 (1938), beschrieben ist, werden jeweils 5 ml des Ölpräparats auf etwa 100 erwachsene Stubenfliegen innerhalb 10 Sekunden gesprüht.

Schließ-
Nach 20 Sekunden wird die /vorrichtung geöffnet, und die Stubenfliegen werden dem versprühten Nebel 10 Minuten ausgesetzt. Dann werden die Stubenfliegen in einen Käfig verbracht und unter Futterangebot bei Raumtemperatur stehengelassen.

Nach 24 Stunden wird die Mortalität (LC_{50} , d.h. die letale Konzentration zur Abtötung von 50 Prozent der Stubenfliegen) bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle III zusammengestellt.

- 24 -

Tabelle III

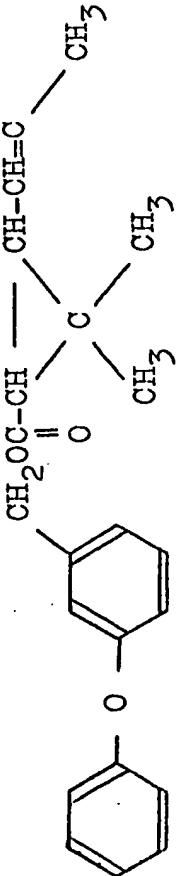
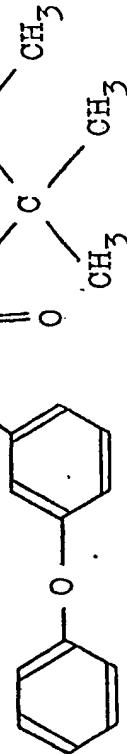
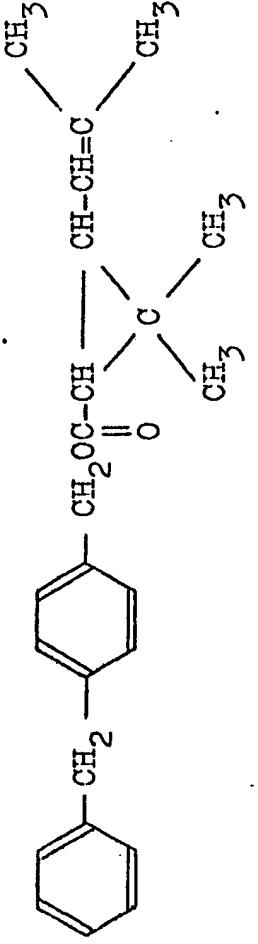
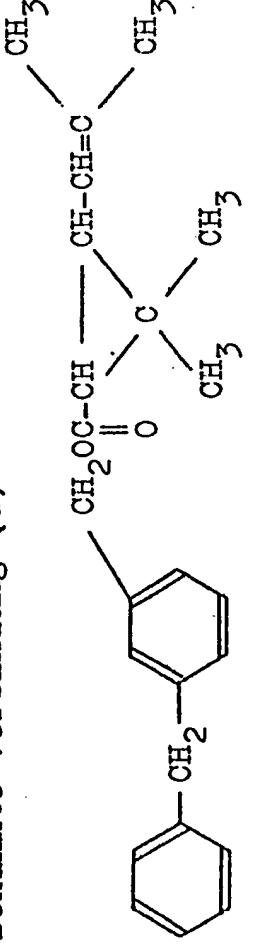
Testverbindung	LC ₅₀ (mg/100ml)	Relative Wirkung
Verbindung Nr.: (1)	6	1917
" (2)	7	1643
Bekannte Verbindung (A)	17	676
		
Bekannte Verbindung (B)	21	548
		

Tabelle III - Fortsetzung

Verbindung Nr. (5)		5	2300
" (5)		7,5	1535
" (6)		5	2300
Bekannte Verbindung (D)		60	192
Verbindung Nr. (12)		6,7	1716
" (13)		8	1438
Bekannte Verbindung (E)		78	147

Tabelle III - Fortsetzung

- 26 -

Bekannte Verbindung (F)		450	26
Bekannte Verbindung (G)		27	426
Resmethrin		10	1150
Pyrethrin		87	132
Tetramethrin		92	125
Allotrin		115	100

Versuch D

Jeweils 25 Gewichtsteile der Verbindungen Nr. (1), (2), (3), (6), (12) und (13) sowie bekannter Insektizide, 25 Gewichtsteile des Emulgators Sorpol SM-200 und 50 Gewichtsteile Xylol werden gleichmäßig miteinander vermischt. Man erhält ein emulgierbares Konzentrat, das mit reinem Wasser auf die Testkonzentration eingestellt wird.

(a) In ein 300 ml fassendes Becherglas werden jeweils 200 ml der auf die zu untersuchende Konzentration eingestellten Emulsion eingefüllt. In die Emulsion werden etwa 30 Moskitolarven gegeben, und nach 24 Stunden wird die Mortalität bestimmt.

(b) 10 Reispflanzen werden 20 Tage nach dem Aussäen in die auf die Testkonzentration eingestellte Emulsion 1 Minute eingetaucht, dann an der Luft getrocknet und hierauf in ein Reagenzglas gegeben, in welchem vorher 15 erwachsene kleine braune Zikaden freigesetzt wurden. Dann wird das Reagenzglas mit einem Wattestopfen verschlossen. Nach 24 Stunden wird die Mortalität bestimmt.

(c) Ein/Zweig kleiner einer Cryptomeria vom Himalaya wird 1 Minute in eine Emulsion getaucht, die durch 2000fache Verdünnung jeder Verbindung hergestellt wurde. Danach wird dieser Zweig in einer Petrischale mit einem Durchmesser von 14 cm und einer Höhe von 7 cm gelegt. In die Petrischale werden etwa 10 Larven von *Lendrolimus* sp. gegeben, und die Petrischale wird mit einem Drahtnetz bedeckt. Nach 48 Stunden wird die Mortalität berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle IV zusammengestellt.

Die LC₅₀-Werte bei den Moskitolarven und den kleinen braunen Zikaden wird aus den Ergebnissen von Versuchen berechnet, die 3 bis 5 mal wiederholt wurden.

209882/1254

- 29 -

Tabelle IV

Testverbindung	Moskitotilarven, LC ₅₀ (ppm)	kleine braune Zikaden (LC ₅₀ Verdün- nungs faktor)	Mortalität von Lendrolimus sp. (%)
Verbindung Nr. (1)	0,0063	98000	100
" (2)	0,0042	190000	100
" (3)	0,0040	175000	100
" (6)	0,0057	160000	100
" (12)	0,0085	67000	100
" (13)	0,0060	105000	100
Bekannte Verbindung (A)		0,03	37500
			90

- 30 -

Tabelle IV - Fortsetzung

Bekannte Verbindung (G)		0,036	32000	60
2,2,2-trimethyl-1-phenylpropan-1-ol		0,125	3500	20

209882/1254

Aus den vorstehenden Versuchen ist ersichtlich, daß die Verbindungen der Erfindung eine starke insektizide Aktivität gegenüber Stubenfliegen und Moskitos sowie anderen Schadinsekten, wie Kakerlaken oder Getreideschädlingen, besitzen. Auf Grund ihrer niedrigen Toxizität können die Verbindungen daher sowohl im Haushalt als auch in der Landwirtschaft und Forstwirtschaft verwendet werden, z.B. zur Bekämpfung von Reisstengelbohrern, grünen Reisszikaden, kleinen braunen Zikaden, der japanischen großen Seidenmotte, Kohlwürmern, Heerwürmern, Kohlschaben, Erdraupen und Ringelspinncn sowie Milben. Die Verbindungen der Erfindung haben auch eine abstoßende Wirkung gegenüber Marienkäfern und Milben. Somit können die Verbindungen der Erfindung auch kurz vor der Ernte, im Garten, Gewächshaus und in der Lebensmittelverpackungsindustrie verwendet werden.

Die Erfindung betrifft schließlich die Verwendung der Verbindungen der Erfindung als Insektizide und Akarizide. Zu diesem Zweck können sie mit üblichen Verdünnungsmitteln und bzw. oder Trägerstoffen und bzw. oder Hilfsstoffen zu Ölspritzmitteln, emulgierbaren Konzentraten, Stäubemitteln, Aerosolpräparaten, benetzbaren Pulvern, Granulaten, Moskitowendeln, Räuchermitteln und/oder Ködermitteln verarbeitet werden. Es können auch zwei oder mehr Verbindungen der Erfindung in insektiziden oder akariziden Mitteln verwendet werden. Ferner können die Verbindungen der Erfindung zusammen mit Synergisten für Pyrethroide, wie α -/2-(2-Butoxyäthoxy)-äthoxy/-4,5-methylendioxy-2-propyltoluol, nachstehend als Piperonylbutoxid bezeichnet, 1,2-Methylenedioxy-4-/2-(octylsulfinyl)-propyl/-benzol, nachstehend als

Sulfoxid bezeichnet, 4-(3,4-Methylendioxyphenyl)-5-methyl-1,3-dioxan, nachstehend als Safroxan bezeichnet, N-(2-Äthylhexyl)-bicyclo[2,2,1]hept-5-en-2,3-dicarboximid, nachstehend als MGK-264 bezeichnet, Octachlordipropyläther, nachstehend als S-421 bezeichnet, Isobornylthiocyanacetat, nachstehend als Thanite bezeichnet, und anderen Synergisten für Allethrin und Pyrethrin verwendet werden.

Die Verbindungen der Erfindung können auch mit Stabilisatoren versetzt werden, wie Phenolderivaten, z.B. BHT, Bis-phenolderivaten und Arylaminen, wie Phenyl- α -naphthylamin, Phenyl- β -naphthylamin oder einem Kondensationsprodukt aus Phenetidin und Aceton.

Mehrzweckpräparate können durch Beimischung anderer biologisch aktiver Verbindungen erhalten werden, wobei synergistische Wirkungen zu erwarten sind. Beispiele für derartige biologisch aktive Verbindungen sind Insektizide des Cyclopropancarbon-säureestertyps, wie Pyrethrine (Pyrethrumextrakt), Allethrin, Tetramethrin, Resmethrin, 5-Propargylfurfuryl-chrysanthematum, 5-Propargyl-2-methyl-3-furylmethyl-chrysanthematum und ihre Stereoisomeren und optischen Isomeren, sowie andere Organo-chlorinsektizide, wie DDT, BHT und Methoxychlor, Insektizide auf der Grundlage von Organophosphorverbindungen, wie 0,0-Dimethyl-0-(3-methyl-4-nitrophenyl)-thiophosphorsäureester, nachstehend als Fenitrothion bezeichnet, 0,0-Dimethyl-0-(2,2-dichlorvinyl)-phosphat, nachstehend als DDVP bezeichnet, Dimethylidicarbäthoxyäthyl-dithiophosphat, im Handel unter der Bezeichnung Malathion erhältlich, 2-Methoxy-4H-1,3,2-benzodioxa-phosphorin-2-sulfid, im Handel unter der Bezeichnung

Salithion erhältlich, Dimethyldithiophosphorylphenylessigsäure-äthylester, im Handel unter der Bezeichnung Papthion erhältlich, Dimethyl-p-cyanphenyl-thiophosphat, im Handel unter der Bezeichnung Cyanox erhältlich, O,O-Dimethyl-1-hydroxy-2,2,2-triphonat, chloräthylphos im Handel unter der Bezeichnung Dipterex erhältlich, 2-Isopropyl-4-methylpyrimidyl-6-diäthyl-thiophosphat, im Handel unter der Bezeichnung Diazinon erhältlich und Dimethyl-S-(N-methylcarbamoylmethyl)-dithiophosphat, Insektizide vom Carbamattyp, wie 1-Naphthyl-N-methylcarbamat, 3,4-Dimethylphenyl-N-methylcarbamat, 3,5-Dimethylphenyl-N-methylcarbamat, 2-Isopropoxyphenyl-N-methylcarbamat, im Handel unter der Bezeichnung Suncide erhältlich, und S-Methyl-N-(methylcarbamoyl)-oxy-7-thioacetimidat, im Handel unter der Bezeichnung Lannate erhältlich, und N'-(2-Methyl-4-chlorphenyl)-N,N-dimethylformamidin, im Handel unter der Bezeichnung Galecron erhältlich, 1,3-Bis-(carbamoylthio)-2-(N,N-dimethyl-amino)-propan-hydrochlorid, im Handel unter der Bezeichnung Padan erhältlich, sowie andere Insektizide, Fungizide, Nematozide, Akarizide, Herbizide, Düngemittel und andere landwirtschaftliche Chemikalien.

Die Beispiele erläutern die Herstellung der Verbindungen der Erfindung und Präparate.

B e i s p i e l 1

In einem Kolben, der mit einem Rückflußkühler und einem Wasserabscheider ausgerüstet ist, wird eine Lösung von 2,25 g 3-Phenoxy- α -cyanbenzylalkohol und 1,70 g Chrysanthemummonocarbonsäure in 20 ml Benzol sowie 10 mg p-Toluolsulfonsäure unter Rückfluß gekocht. Das gebildete Reaktionswasser wird abgetrennt, und nach 4 Stunden ist die Umsetzung beendet. Nach dem Abkühlen wird die braungefärbte Flüssigkeit auf eine mit 20 g Aluminiumoxid gefüllte Chromatographiersäule gegeben und mit Benzol eluiert. Auf diese Weise werden gefärbte Stoffe, die nicht umgesetzte Säure und der nicht umgesetzte Alkohol abgetrennt. Das Eluat wird eingedampft. Es hinterbleiben 3,3 g 3-Phenoxybenzyl- α -cyanbenzylchrysanthemat als nahezu farbloses Öl; n_D^{26} 1,5488.

	C	H	N
$C_{24}H_{25}NO_3$; gef.:	77,01	6,23	3,61
ber.:	76,77	6,71	3,73

B e i s p i e l 2

Eine Lösung von 2,25 g 3-Phenoxy- α -cyanbenzylalkohol und 1,42 g 2,2,3,3-Tetramethylcyclopropancarbonsäure in 20 ml wasserfreiem Benzol wird unter Kühlung in Eiswasser innerhalb 20 Minuten mit einer Lösung von 2,7 g Dicyclohexylcarbodiimid in 10 ml wasserfreiem Benzol versetzt. Danach wird das Gemisch 16 bis 18 Stunden stehengelassen, sodann 2 Stunden gerührt und nach dem Abkühlen von ausgefällten Stoffen abfiltriert. Das schwach gefärbte Filtrat wird mit 2 g aktiviertem Aluminiumoxid sowie 1 g Silikagel versetzt, 30 Minuten gerührt und filtriert. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels hinterbleiben

2,9 g 3-Phenoxy- α -cyanbenzyl-2',2',3',3'-tetramethylcyclo-
propancarboxylat als hellgelbes Öl; n_D^{25} 1,5283.

$C_{22}H_{23}NO_3$	gef.:	C	H	N
	ber.:	75,83	6,44	3,76
		75,62	6,63	4,01.

B e i s p i e l 3

Eine Lösung von 2,25 g 3-Phenoxy- α -cyanbenzylalkohol und 10 g Pyridin in 20 ml wasserfreiem Toluol wird bei einer Temperatur von höchstens 20°C unter Kühlung tropfenweise mit einer Lösung von 2,20 g 2,2-Dimethyl-3-cyclopentylidenmethylcyclopropancarbonsäure in 10 ml wasserfreiem Toluol versetzt. Es scheidet sich augenblicklich Pyridin-hydrochlorid aus. Das Gemisch wird 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und danach in 20 ml 2prozentige Salzsäure gegossen. Die organische Lösung wird abgetrennt und mit 20 ml 1prozentiger Natronlauge sowie 20 ml gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Danach wird die organische Lösung über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter verminderter Druck abdestilliert. Der Rückstand wird auf eine mit etwa 50 g Silicagel gefüllte Chromatographiersäule gegeben und mit Benzol eluiert. Das Eluat wird eingedampft. Es werden 3,51 g 3-Phenoxy- α -cyanbenzyl-2',2'-dimethyl-3'-cyclopentylidenmethyl-cyclopropancarboxylat als hellgelbes Öl erhalten; n_D^{25} 1,5420.

$C_{26}H_{27}NO_3$	gef.:	C	H	N
	ber.:	77,26	6,73	3,52
		77,78	6,78	3,49

B e i s p i e l 4

Eine Lösung von 6,9 g Natriumcyanid in 150 ml Wasser wird bei 0°C tropfenweise mit einer Mischung aus 22,3 g Chrysanthemoylchlorid und 19,8 g 3-Phenoxybenzaldehyd versetzt. Danach wird das Gemisch 1 Stunde bei 0°C gerührt und sodann zweimal mit 100 ml Äther extrahiert. Die vereinigten Ätherextrakte werden mit 5prozentiger Salzsäure, 2prozentiger Natronlauge und Kochsalzlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Danach wird der Äther abdestilliert und das zurückbleibende gelbe Öl auf eine mit 400 g aktiviertem Aluminiumoxid gefüllte Chromatographiersäule gegeben und mit Benzol eluiert. Nach dem Eindampfen des Eluats werden 26,5 g 3-Phenoxy- α -cyanbenzylchrysanthemat als farbloses Öl erhalten; n_D^{26} 1,5481.

	C	H	N
$C_{24}H_{25}NO_3$:	gef.: 76,73	6,88	3,79
	ber.: 76,77	6,71	3,73

B e i s p i e l 5

Eine Lösung von 1,25 g 2,2-Dimethyl-3-(1'-trans-propenyl)-cyclopropancarbonsäure und 1,50 g Triäthylamin in 20 ml Dimethylformamid wird tropfenweise mit einer Lösung von 2,50 g 3-Phenoxy- α -cyanbenzylchlorid in 10 ml Dimethylformamid versetzt. Nach beendeter Zugabe wird die Temperatur allmählich auf 70°C erhöht und das Gemisch bei dieser Temperatur 2 Stunden gerührt. Es scheidet sich eine weiße Fällung aus. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch in Eiswasser eingegossen und mit Toluol extrahiert. Der Toluolextrakt wird mit 2prozentiger Natronlauge und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Sodann wird die Toluollösung auf eine mit 20 g aktiviertem Aluminiumoxid gefüllte Chromatographiersäule gegeben und mit Benzol

eluiert. Nach dem Eindampfen des Eluats werden 3,02 g 3-Phenoxy- α -cyanbenzyl-2',2'-dimethyl-3'-(1"-trans-propenyl)-cyclopropancarboxylat als farbloses Öl erhalten; $n_D^{26,5}$ 1,5434.

	C	H	N
$C_{23}H_{23}NO_3$;	gef.: 76,91	6,23	3,87
	ber.: 76,43	6,41	3,88.

B e i s p i e l 6

Eine Lösung von 1,68 g Chrysanthemummonocarbonsäure und 1,5 g Triäthylamin in 20 ml wasserfreiem Dimethylformamid wird tropfenweise mit einer Lösung von 3,93 g 3-Methyl-5-phenoxy- α -cyanbenzyltosylat in 10 ml Dimethylformamid bei Raumtemperatur versetzt. Das Gemisch wird gemäß Beispiel 5 aufgearbeitet. Es werden 3,3 g 3-Methyl-5-phenoxy- α -cyanbenzylchrysanthemat als farbloses Öl erhalten; $n_D^{26,5}$ 1,5498.

	C	H	N
$C_{25}H_{27}NO_3$;	gef.: 77,34	6,63	3,52
	ber.: 77,09	6,99	3,60.

B e i s p i e l 7

In einem Kolben, der mit einem Rückflußkühler und Wasserabscheider ausgerüstet ist, wird eine Lösung von 2,23 g 3-Benzyl- α -cyanbenzylalkohol und 1,7 g Chrysanthemummonocarbonsäure in 20 ml Benzol sowie 10 mg p-Toluolsulfonsäure unter Rückfluß gekocht. Das bei der Umsetzung entstehende Reaktionswasser wird abgetrennt. Nach 4 Stunden ist die Umsetzung beendet, das Reaktionsgemisch wird abgekühlt und die hellbraun gefärbte Flüssigkeit wird auf eine mit 20 g aktiviertem Aluminiumoxid gefüllte Chromatographiersäule gegeben und mit Benzol eluiert.

Gefärbte Stoffe sowie nicht umgesetzte Säure und nicht umgesetzter Alkohol werden abgetrennt. Das Eluat wird eingedampft. Es werden 3,0 g 3-Benzyl- α -cyanbenzylchrysanthemat als nahezu farbloses Öl erhalten; $n_D^{25,5}$ 1,5480.

	C	H	N
$C_{25}H_{27}NO_2$;	gef.: 80,21	6,98	3,91
	ber.: 80,39	7,29	3,75.

B e i s p i e l 8

Eine Lösung von 2,23 g 3-Benzyl- α -cyanbenzylalkohol und 1,42 g 2,2,3,3-Tetramethylcyclopropancarbonsäure in 20 ml wasserfreiem Benzol wird unter Kühlung mit Eisswasser innerhalb 20 Minuten tropfenweise mit einer Lösung von 2,7 g Dicyclohexylcarbodiimid in 10 ml wasserfreiem Benzol versetzt. Danach wird das Gemisch 16 bis 18 Stunden bei Raumtemperatur stehengelassen und sodann 2 Stunden auf 50°C erwärmt und gerührt. Nach dem Abkühlen wird die ausgeschiedene Fällung abfiltriert und das schwach gefärbte Filtrat mit 2 g aktiviertem Aluminiumoxid und 1 g Silicagel versetzt und 30 Minuten gerührt. Nach dem Abfiltrieren wird das Filtrat eingedampft. Es hinterbleiben 3,1 g 3-Benzyl- α -cyanbenzyl-2',2',3',3'-tetramethylcyclopropancarboxylat als hellgelbes Öl. $n_D^{25,5}$ 1,5378.

	C	H	N
$C_{23}H_{25}NO_2$;	gef.: 80,06	7,23	4,32
	ber.: 79,50	7,25	4,03.

Der verfahrensgemäß eingesetzte 3-Benzyl- α -cyanbenzylalkohol wird folgendermaßen hergestellt:

Eine Lösung von 9,8 g Natriumcyanid in 80 ml Äthanol wird bei 0 bis 5°C tropfenweise mit 19,3 g 3-Phenoxybenzaldehyd versetzt. Sodann werden innerhalb 1 Stunde bei der gleichen Temperatur 25 ml Essigsäure eingetropft. Das Gemisch wird 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt, danach wird das Äthanol abdestilliert und der Rückstand mit 50 ml Äther versetzt. Das Gemisch wird mit 5prozentiger Salzsäure kräftig durchgeschüttelt und danach mit 40 ml Wasser sowie 40 ml gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Hierauf wird die Ätherlösung über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abdampfen des Äthers hinterbleiben 21,5 g 3-Phenoxy- α -cyanbenzylalkohol.

Herstellung der Präparate. Teile beziehen sich auf das Gewicht.

B e i s p i e l 9

Jeweils 0,1 Teil der Verbindung Nr. (1), (2), (3), (4), (5), (6), (7), (8), (9), (10), (11), (12), (13), (14), (15), (16), (17), (18), (19), (20), (21), (23), (24) und des d-trans-Isomeren der Verbindung Nr. (1) wird in geruchsfreiem Kerosin zu 100 Teilen gelöst. Man erhält Ölspritzmittel.

B e i s p i e l 10

Ein Gemisch von jeweils 0,05 Teilen der Verbindung (1), (2), (3), (4), (5), (6), (7), (8), (9), (10), (11), (12), (13), (14) und des d-cis-Isomeren der Verbindung Nr. (1) mit 0,5 Teilen Piperonylbutoxid werden in geruchsfreiem Kerosin auf 100 Teile aufgefüllt. Man erhält Ölspritzmittel.

B e i s p i e l 11

Jeweils 0,1 Teil der Verbindung Nr. (1), (6), (9), (12), (15), (16), (17) und (18) und 0,2 Teilen DDVP wird in geruchsfreiem Kerosin auf 100 Teile gelöst. Man erhält Ölspritzmittel.

B e i s p i e l 12

Jeweils 20 Teile der Verbindung Nr. (1), (2), (3), (5), (6), (7), (9), (10), (11), (12), (13), (15), (19), (20), (21), (23) und (24), 10 Teile des Emulgators Sorpol SM-200 und 70 Teile Xylol werden gründlich miteinander vermischt. Man erhält emulgierbare Konzentrate.

B e i s p i e l 13

Eine Lösung von 0,4 Teilen der Verbindung Nr. (2) und 2,0 Teilen Thanite in 6 Teilen Xylol sowie 6,6 Teilen geruchsfreiem Kerosin wird in eine Sprühdose abgefüllt, die mit einem Ventil versehen wird. Danach werden 85 Teile verflüssigtes Erdgas als Treibmittel aufgepreßt. Man erhält ein Aerosolpräparat.

B e i s p i e l 14

Eine Lösung von 0,4 Teilen der Verbindung Nr. (5) und 2,0 Teilen Piperonylbutoxid in 6 Teilen Xylol sowie 6,6 Teilen geruchsfreiem Kerosin wird gemäß Beispiel 13 verarbeitet. Man erhält ein Aerosolpräparat.

B e i s p i e l 15

Eine Lösung von 0,3 Teilen der Verbindung Nr. (7), 0,1 Teil Resmethrin und 2,0 Teilen Piperonylbutoxid in 6 Teilen Xylol und 6,6 Teilen geruchsfreiem Kerosin wird gemäß Beispiel 13 verarbeitet. Man erhält ein Aerosolpräparat.

B e i s p i e l 16

Eine Lösung von 0,2 Teilen der Verbindung Nr. (1), 2,0 Teilen Tetramethrin und 2 Teilen S-421 in 6 Teilen Xylol und 6,6 Teilen geruchsfreiem Kerosin wird gemäß Beispiel 13 verarbeitet. Man erhält ein Aerosolpräparat.

B e i s p i e l 17

Eine Lösung von 0,4 Teilen der Verbindung Nr. (8) und 0,5 Teilen Fenitrothion in 7 Teilen Xylol und 7,1 Teilen geruchsfreiem Kerosin wird gemäß Beispiel 13 verarbeitet. Man erhält ein Aerosolpräparat.

B e i s p i e l 18

Ein Gemisch aus 0,3 Teilen der Verbindung Nr. (6), 0,2 Teilen Tetramethrin, 2 Teilen Piperonylbutoxid, 11,5 Teilen geruchsfreiem Kerosin und 1 Teil des Emulgators Atmos 300 wird unter Zusatz von 50 Teilen reinem Wasser emulgiert. Die erhaltene Emulsion wird in eine Sprühdose zusammen mit einem 3 : 1 Gemisch aus geruchsfreiem Butan und geruchsfreiem Propan abgefüllt. Man erhält ein Aerosolpräparat auf Wasserbasis.

B e i s p i e l 19

Eine Lösung von jeweils 0,6 Teilen der Verbindung Nr. (2) bzw. (7) in 20 ml Methanol wird mit einem Träger für ein Moskitowendel, einem 3 : 5 : 1 -Gemisch von Tabu-Puder, d.h. dem Pulver von Blütttern oder Rinde vom Tabubbaum, Pyrethrummark und Sügemehl, gründlich vermischt. Nach dem Verdampfen des Methanols wird die Mischung mit 150 ml Wasser verknetzt. Das verknete Produkt wird stranggepreßt und getrocknet. Man erhält ein Moskitowendel.

B e i s p i e l 20

Eine Lösung von jeweils 0,3 g der Verbindung Nr. (1) bzw. der d-trans-Isomeren der Verbindung Nr. (23) und (24) sowie 0,3 g Allethrin in 20 ml Methanol wird gemäß Beispiel 19 verarbeitet. Man erhält Moskitowendel:

B e i s p i e l 21

Ein Gemisch aus 0,2 g der Verbindung Nr. (8) und 0,1 g 5-Pro-pargylfurfurylchrysanthemat wird in einer ausreichenden Menge Chloroform gelöst. Mit dieser Lösung werden 0,3 mm dicke Asbestplatten der Abmessungen 2,5 x 1,5 cm getränkt. Eine weitere Asbestplatte mit den gleichen Abmessungen wird auf die getränkte Asbestplatte aufgelegt. Man erhält ein Räuchermittel, wenn man die Asbestplatte auf eine erhitzte Heizplatte legt.

Anstelle von Asbest können auch andere faserige Trägerstoffe verwendet werden.

B e i s p i e l 22

Jeweils 5 Teile der Verbindung Nr. (1), (2), (3), (12) bzw. (13) werden in einem Mörser zusammen mit 5 Teilen Toyolignin CT und 90 Teilen GSM Ton gründlich vermischt. Danach wird das Gemisch mit 10 Gewichtsprozent Wasser versetzt, verrührt, granuliert und das Granulat an der Luft getrocknet.

B e i s p i e l 23

Jeweils 1 Teil der Verbindung Nr. (1), (2), (3), (6), (10), (12), (13), (23), (24) und des d-cis-Isomers der Verbindung Nr. (23) und (24) und 3 Teile Safroxan in 20 Teilen Aceton werden zusammen mit 96 Teilen Diatomenerde der Teilchengröße 0,05 mm

in einem Mörser gründlich vermischt. Nach dem Verdampfen des Acetons erhält man Stäubemittel.

B e i s p i e l 24

Ein Gemisch aus jeweils 20 Teilen der Verbindung Nr. (1), (2), (3), (6), (12) bzw. (13), 5 Teilen 1-Naphthyl-N-methylcarbamat und 5 Teilen des Emulgators Sorpol SM-200 wird mit 70 Teilen Talkum der Teilchengröße 0,05 mm in einem Mörser gründlich vermischt. Man erhält benetzbare Pulver.

B e i s p i e l 25

Jeweils 5 Teile der Verbindung Nr. (1), (2), (6), (12), (13), (19), (20) bzw. (21), 25 Teile Fenitrothion, 15 Teile des Emulgators Sorpol SM-200 und 55 Teile Xylol werden gründlich miteinander vermischt. Man erhält emulgierbare Konzentrate.

B e i s p i e l 26

Jeweils 20 Teile der Verbindung Nr. (1), (4), (6) bzw. (12) und der d-cis-Isomeren der Verbindung Nr. (23) bzw. (24) sowie 10 Teile Salithion, 10 Teile des Emulgators Sorpol SM-200 und 60 Teile Xylol werden gründlich miteinander vermischt. Man erhält emulgierbare Konzentrate.

B e i s p i e l 27

Jeweils 20 Teile der Verbindung Nr. (1) bzw. (12), 20 Teile Cyanox, 10 Teile des Emulgators Sorpol SM-200 und 50 Teile Xylol werden gründlich miteinander vermischt. Man erhält emulgierbare Konzentrate.

B e i s p i e l 28

Jeweils 20 Teile der Verbindung Nr. (1), (2), (3), (6), (12) bzw. (13) sowie 10 Teile Galecron, 10 Teile des Emulgators Sorpol SM-200 und 60 Teile Xylol werden gründlich miteinander vermischt. Man erhält emulgierbare Konzentrate.

B e i s p i e l 29

Eine Lösung von jeweils 2 Teilen der Verbindung Nr. (1), (2), (3), (4), (6), (12) bzw. (13) und 2 Teile Padan in Aceton werden mit 96 Teilen Diatomeenerde der Teilchengröße 0,05 mm in einem Mörser gründlich vermischt. Nach dem Abdampfen des Acetons werden Stäubemittel erhalten.

B e i s p i e l 30

Ein Gemisch aus jeweils 3 Teilen der Verbindung Nr. (1), (2), (3), (6), (12), (13), (23) bzw. (24) sowie 2 Teile Diazinon, 5 Teile Toyolignin CT und 90 Teile GSM Ton werden in einem Mörser gründlich miteinander vermischt. Nach Zusatz von 10 Gewichtsprozent Wasser wird das Gemisch granuliert und das Granulat an der Luft getrocknet.

B e i s p i e l 31

Jeweils 20 Teile der Verbindung Nr. (1), (2), (12) bzw. (13) sowie 20 Teile Vinyphate, 5 Teile des Emulgators Sorpol SM-200 und 70 Teile Talkum der Teilchengröße 0,05 mm werden in einem Mörser gründlich miteinander vermischt. Man erhält benetzbare Pulver.

B e i s p i e l 32

Jeweils 20 Teile der Verbindung Nr. (1), (2), (12) bzw. (13), 5 Teile Lannate, 5 Teile des Emulgators Sorpol SM-200 und 70 Teile Talkum der Teilchengröße 0,05 mm werden in einem Mörser gründlich miteinander vermischt. Man erhält benetzbare Pulver.

B e i s p i e l 33

Jeweils 10 Teile der Verbindung Nr. (1), (2), (3), (6), (12), (13), (23) bzw. (24) sowie 10 Teile Tetramethrin, 10 Teile des Emulgators Sorpol SM-200 und 70 Teile Xylol werden gründlich miteinander vermischt. Man erhält emulgierbare Konzentrate.

B e i s p i e l 34

Jeweils 15 Teile der Verbindung Nr. (1), (2), (3), (6), (12) bzw. (13) sowie 25 Teile Pyrethrumextrakt mit einem Pyrethrin-gehalt von 20 Prozent, 10 Teile des Emulgators Sorpol SM-200 und 50 Teile Xylol werden gründlich miteinander vermischt. Man erhält emulgierbare Konzentrate.

B e i s p i e l 35

Eine Lösung von 0,3 Teilen der Verbindung Nr. (1) und 0,1 Teil des d-trans-Isomers von Tetramethrin in 7 Teilen Xylol und 7,6 Teilen geruchsfreiem Kerosin wird gemäß Beispiel 13 verarbeitet. Man erhält ein Aerosolpräparat.

B e i s p i e l 36

Eine Lösung von 0,2 Teilen der Verbindung Nr. (1) und 0,2 Teilen des d-trans-Isomers von Allethrin in 7 Teilen Xylol und 7,6 Teilen geruchsfreiem Kerosin wird gemäß Beispiel 13 verarbeitet. Man erhält ein Aerosolpräparat.

B e i s p i e l 37

Eine Lösung von 0,2 Teilen der Verbindung Nr. (1) und 1 Teil Pyrethrumextrakt mit einem Pyrethringehalt von 20 Prozent in 6 Teilen Xylol und 7,8 Teilen geruchsfreiem Kerosin wird gemäß Beispiel 13 verarbeitet. Man erhält ein Aerosolpräparat.

B e i s p i e l 38

Eine Lösung von 0,4 Teilen der Verbindung Nr. (1) in 7,6 Teilen Xylol und 7 Teilen geruchsfreiem Kerosin wird gemäß Beispiel 13 verarbeitet. Man erhält ein Aerosolpräparat.

B e i s p i e l 39

Ein Gemisch aus 0,3 Teilen der Verbindung Nr. (1), 0,1 Teil des d-trans-Isomers von Resmethrin, 13,6 Teilen geruchsfreiem Kerosin und 1 Teil des Emulgators Atmos 300 wird unter Zusatz von 50 Teilen reinem Wasser emulgiert. Danach wird die Emulsion mit einem 3 : 1 Gemisch aus geruchsfreiem Butan und geruchsfreiem Propan in eine Sprühdose abgefüllt. Man erhält ein Aerosolpräparat auf Wasserbasis.

Die insektizide und akarizide Aktivität der auf die vorstehend geschilderte Weise erhaltenen Präparate wird in den nachstehenden Versuchsbeispielen erläutert.

Es wurde festgestellt, daß die Stereoisomeren und optischen Isomeren ähnliche Wirkungen haben.

Versuch E

Jeweils 5 ml der in den Beispielen 9, 10 und 11 erhaltenen Ölspritzmittel werden nach der vorstehend beschriebenen Drehtischmethode auf Gruppen von jeweils 100 Stubenfliegen versprüht, die dem Nebel 10 Minuten ausgesetzt werden. Danach werden die Fliegen in einen Beobachtungskäfig verbracht. Am nächsten Tag sind über 80 Prozent der Fliegen abgetötet.

Versuch F

Die in Beispiel 12 erhaltenen emulgierbaren Konzentrate werden mit Wasser auf das 20 000-fache verdünnt. 2 Liter der erhaltenen Emulsion werden in einen 6 cm tiefen Behälter aus Polystyrol mit den Abmessungen 23 x 30 cm abgefüllt. Etwa 100 erwachsene Moskitolarven werden in den Behälter gegeben. Am nächsten Tag sind über 90 Prozent der Larven abgetötet.

Versuch G

In einen 14 Liter fassenden Eimer aus Polyäthylen werden 10 Liter Wasser sowie 1 g des in Beispiel 22 erhaltenen Granulats gegeben. Nach einem Tag werden etwa 100 erwachsene Moskitolarven in den Eimer gegeben. Innerhalb 24 Stunden sind über 90 Prozent der Larven abgetötet.

Versuch H

Die insektizide Aktivität der in den Beispielen 13 bis 18 erhaltenen Aerosolpräparate gegenüber Stubenfliegen wird nach der Aerosol-Testmethode unter Verwendung einer Peet Grady Kammer (Soap and Chemical Specialities, Blue Book 1965) mit einem Volumen von $0,170 \text{ m}^3$ bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle V zusammengestellt.

Tabelle V

- 48 -

Präparat	verspritzte Menge; g/28,3 m ³	Knock-down-Verhältnis,			Mortalität, %
		5 Min.	10 Min.	15 Min.	
Aerosol von Beispiel					
"	13	3,0	20	52	96
"	14	2,8	21	54	90
"	15	3,0	28	59	95
"	16	3,1	30	73	91
"	17	3,0	25	60	92
Aerosolpräparat auf Wasserbasis gemäß Beispiel 18					
Aerosol von Beispiel	2,9	32	71	94	75
"	35	3,0	32	76	94
"	36	3,2	26	64	90
"	37	3,0	28	67	91
"	38	2,9	18	50	92
Aerosolpräparat auf Wasserbasis gemäß Beispiel 39					
	3,1	17	59	95	85

209882/1254

Versuch I

Etwa 50 erwachsene Moskitos werden in einem Glaskasten der Kantenlänge 70 cm freigelassen, in welchem sich ein Ventilator mit einem Durchmesser von 13 cm befindet. Jeweils 0,5 g der in den Beispielen 19 und 20 erhaltenen Moskitowendel werden an beiden Enden angezündet und in den Glaskasten verbracht. Innerhalb 20 Minuten sind durch jedes Moskitowendel mindestens 80 Prozent der Moskitos abgetötet.

Versuch K

Etwa 50 erwachsene Stubenfliegen werden in einem Glaskasten der Kantenlänge 70 cm freigelassen, in welchem sich ein Ventilator mit einem Durchmesser von 13 cm befindet. Das in Beispiel 21 erhaltene Räuchermittel wird auf eine elektrisch beheizte Platte gelegt, die ebenfalls in dem Glaskasten angeordnet ist. Innerhalb 20 Minuten sind mindestens 80 Prozent der Fliegen bewegungsunfähig.

Versuch L

Die in Beispiel 23 erhaltenen Stäubemittel werden in einer Menge von 2 g/m^2 auf den Boden einer Petrischale mit einem Durchmesser von 14 cm aufgebracht, / mit Butter bestrichen war. Etwa 1 cm des unteren Teils der Wand war nicht mit Butter bestrichen. Dann werden 10 erwachsene Kakerlaken in der Petrischale ausgesetzt. Nach 60minütigem Kontakt sind mehr als 90 Prozent der Kakerlaken bewegungsunfähig und 3 Tage später sind mehr als 80 Prozent der Kakerlaken getötet.

Versuch M

Ein Gemisch aus 100 g unpoliertem Reis und jeweils 100 mg der in Beispiel 23 erhaltenen Stäubemittel wird in einen 100 ml fassenden Erlenmeyerkolben abgefüllt. Dann werden 50 Reiskäfer in dem Erlenmeyerkolben freigesetzt. Der Erlenmeyerkolben wird verschlossen und 1 Woche stehengelassen. Danach sind mehr als 80 Prozent der Reiskäfer abgetötet.

Versuch N

45 Tage alte Reispflanzen werden in Blumentöpfen gezogen.

Die in den Beispielen 12, 33 und 34 erhaltenen emulgierbaren Konzentrate sowie das in Beispiel 24 erhaltene benetzbare Pulver werden mit Wasser auf das 200fache verdünnt und jede Verdünnung wird in einer Menge von 10 ml pro Blumentopf versprüht. Danach werden die Reispflanzen mit einem Drahtnetz bedeckt und unter dem Drahtnetz werden etwa 30 erwachsene grüne Reisjassiden freigelassen. Einen Tag später sind alle Reisjassiden getötet.

Versuch O

l:

In einer Petrischale mit einem Durchmesser von 14 cm werden 10 Larven der Tabakerdraupe im dritten bis vierten Wachstumsstadium freigesetzt.

Die in Beispiel 12 erhaltenen emulgierbaren Konzentrate mit den Verbindungen Nr. (1), (2), (3), (6), (12), (13), (23) bzw. (24) sowie die in den Beispielen 26, 27, 33 und 34 erhaltenen emulgierbaren Konzentrate werden mit Wasser auf jeweils das 500-fache verdünnt. Die in den Beispielen 31 und 32 erhaltenen benetzbaren Pulver werden mit Wasser auf jeweils das 400-fache

verdünnt. Dann wird jeweils 1 ml dieser verdünnten Präparate versprüht. Danach werden die Erdraupen in eine andere Petrischale verbracht, die einen Köder enthielt. Nach 2 Tagen sind mindestens 90 Prozent der Tabakerdraupen durch jedes Mittel abgetötet.

Versuch P

Einen Monat alte Kohlpflanzen werden mit zahlreichen grünen Pfirsichblattläusen infiziert.

Die in den Beispielen (12), (25), (27), (33) und (34) erhaltenen emulgierbaren Konzentrate werden mit Wasser auf jeweils das 400-fache verdünnt. Danach werden die Verdünnungen in einer Menge von 3 ml pro Pflänzchen versprüht. Nach 24 Stunden sind alle Pfirsichblattläuse abgetötet.

Versuch Q

Das in Beispiel 12 erhaltene emulgierbare Konzentrat wird mit Wasser entweder auf das 50-fache oder 200-fache verdünnt. Einen Monat alte Tomatenpflanzen werden in jede Verdünnung getaucht und danach an der Luft getrocknet. Danach werden die Tomatenpflanzen in einen Kunststoffbehälter gegeben, der mit einem Deckel versehen ist. In dem Kunststoffbehälter werden 28 Marienkäferchen freigelassen. Nach 5 Tagen sind durch das 50-fach verdünnte Präparat mindestens 80 Prozent der Marienkäferchen abgetötet worden. Andererseits sind bei Verwendung des 200-fach verdünnten Präparates die meisten Marienkäferchen am Leben, die Pflanzen sind jedoch nicht geschädigt im Vergleich zu Kontrollpflanzen, die stark geschädigt sind. Dies zeigt, daß die Verbindungen der Erfindung auch eine abstoßende Wir-

kung haben.

Versuch R

Reispflanzen werden in Blumentöpfen bis zur Verzweigung gezogen. Dann werden sie mit etwa 100 Eiern pro Blumentopf des Reisstengelbohrers infiziert. Nach dem Ausschlüpfen der Reisstengelbohrer und Eindringen in die Pflanzen werden Emulsionen, die durch Verdünnen der emulgierbaren Konzentrate mit Wasser auf das 700-fache erhalten wurden, auf einem Drehtisch versprüht. Eine Woche später werden die Pflanzen untersucht und die toten und lebenden Reisstengelbohrer gezählt. Es sind mehr als 90 Prozent der Insekten abgetötet.

Versuch S

40 Tage alte Reispflanzen werden mit den in Beispiel 23 erhaltenen Stäubemitteln in einer Menge von 3 kg/10 Ar besprüht. Danach werden die Reispflanzen mit einer Glashaube bedeckt, unter der 30 erwachsene grüne Reisjassiden freigelassen werden. Innerhalb 60 Minuten sind 90 Prozent der Reisjassiden bewegungsunfähig.

Versuch T

Einen Monat alter Chinakohl wird mit grünen Pfirsichblattläusen infiziert. Die in den Beispielen 22 und 30 erhaltenen Granulate werden auf den Fuß des Chinakohls in einer Menge von 6 kg/10 Ar verteilt. 3 Tage später sind mehr als 90 Prozent der Blattläuse abgetötet.

Versuch U

Reispflanzen werden bis zur Verzweigung in einem Blumentopf gezogen und danach mit etwa 100 Eiern pro Blumentopf des Reisstengelbohrers kurz vor dem Schlüpfen infiziert. Nach dem Aus-

schlüpfen der Reisstengelbohrer und Eindringen in die Pflanzen werden die in Beispiel 29 erhaltenen Stäubemittel in einer Menge von 4 kg/10 Ar aufgebracht. Eine Woche später werden die toten und lebenden Reisstengelbohrer gezählt. Es sind mehr als 90 Prozent der Insekten abgetötet..

Versuch V

Zwei 10 Tage alte Bohnenpflanzen in einem Blumentopf werden mit etwa 20 gemeinen Spinnmilben (*Tetranychus telarius*) infiziert. Die gemäß Beispiel 12 erhaltenen emulgierbaren Konzentrate mit den Verbindungen Nr. (1), (2) bzw. (12) werden mit Wasser auf das 200-fache verdünnt. Ferner werden 50prozentige emulgierbare Konzentrate von PPPS, d.h. 2-/2-(p-tert.-Butylphenoxy)-1-methyl-äthoxy/1-methyl-2-chloräthylsulfit,.. auf das 500-fache verdünnt.

Eine Woche nach der Infektion werden die erhaltenen Emulsionen auf einem Drehtisch auf den Blumentopf versprüht. Nach einer Woche wird die Schädigung der Pflanzen und die Vermehrung der Spinnmilben beobachtet. Die Ergebnisse sind in Tabelle VI zusammengestellt. Die Schädigung der Bohnenpflanzen wird durch folgende Zeichen wiedergegeben: (-) praktisch keine Schädigung und (+++) vollständiges Absterben. Zwischen diesen Zeichen befinden sich zwei Stufen.

Das Ausmaß der Vermehrung der Spinnmilben wird folgendermaßen ausgedrückt:

- (-) 100 prozentige Abtötung der Spinnmilben.
- (+) 0 bis 30 Prozent der Spinnmilben lebend.
- (++) 30 bis 70 Prozent der Spinnmilben lebend.
- (+++) 70 Prozent oder mehr der Spinnmilben lebend.

Tabelle VI

- 94 -

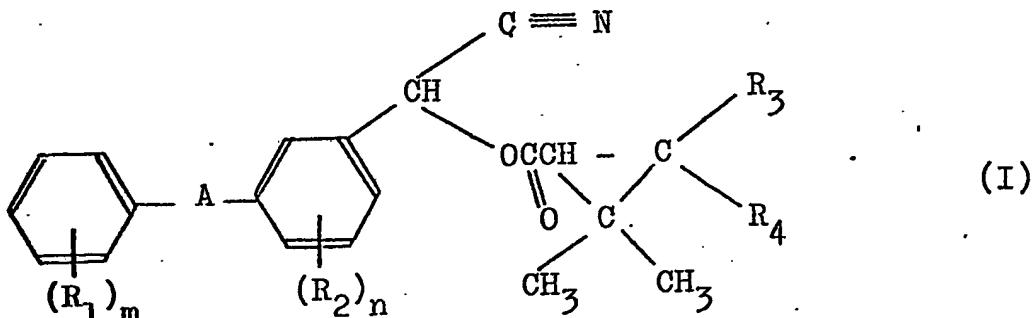
Testverbindung	Wirkstoffkonzentration, Verdünnungsfaktor	Schädigung der Bohnenpflanzen	Ausmaß der Vermehrung der Spinnmilben	Relative Auswertung
Verbindung Nr. (1)	x 1000	-	-	höhere Wirkung als PPPS
" (2)	x 1000	-	-	"
" (12)	x 1000	-	+	ähnliche Wirkung wie PPPS
PPPS	x 1000	-	+	PPPS ist wirksam
keine Behandlung	-	+++	-	-

209882/1254

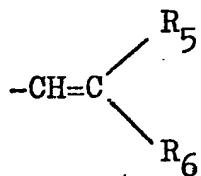
2231312

Patentansprüche

1. Cyclopropancarbonsäure- α -cyanbenzylester der allgemeinen Formel I

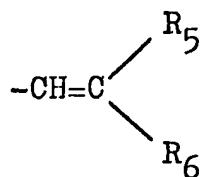


in der A ein Sauerstoffatom oder eine Methylengruppe, R₁ und R₂, die gleich oder verschieden sind, ein Wasserstoff- oder Halogenatom oder einen niederen Alkylrest, R₃ ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe und R₄ ein Wasserstoffatom, eine Methyl- oder Phenylgruppe oder einen Rest der allgemeinen Formel



darstellt, in der R₅ ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe und R₆ ein Wasserstoffatom, eine Methyl-, Methoxycarbonyl- oder Methoxymethylgruppe bedeutet oder R₅ und R₆ miteinander zu einer Polymethylengruppe verbunden sind, mit der Maßgabe, daß R₄ eine Methylgruppe ist, wenn R₃ eine Methylgruppe bedeutet, und m und n ganze Zahlen mit einem Wert von 1 bis 3 sind.

2. Verbindungen gemäß Anspruch 1, in denen R₃ ein Wasserstoffatom und R₄ den Rest der allgemeinen Formel



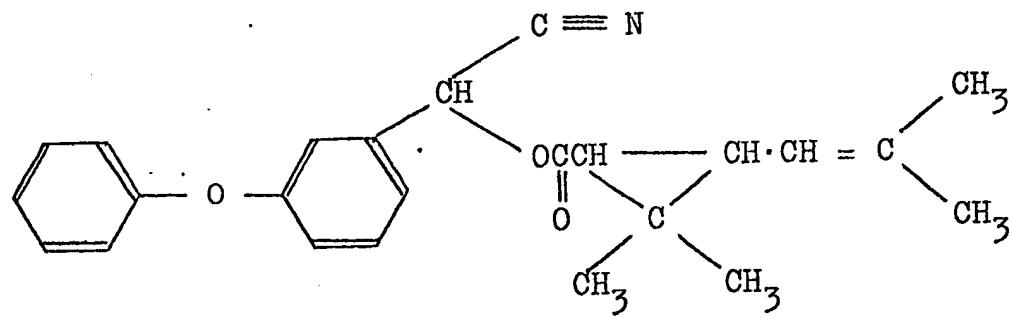
darstellt, in der R_5 und R_6 die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.

3. Verbindungen gemäß Anspruch 2, in denen R_5 und R_6 Methylgruppen bedeuten.

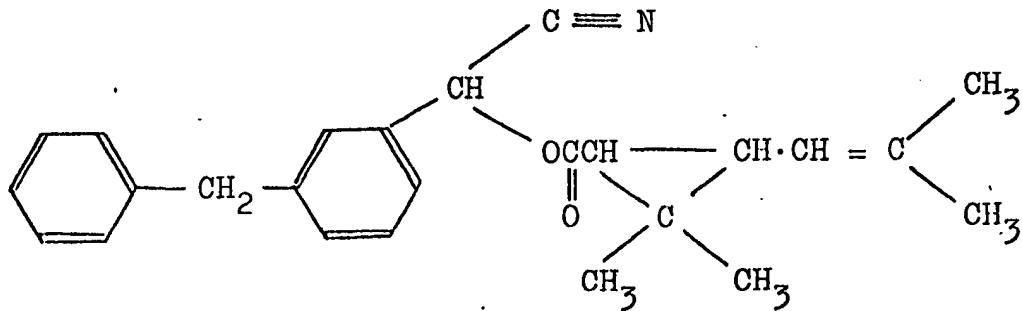
4. Verbindungen gemäß Anspruch 2, in denen R_5 eine Methylgruppe und R_6 eine Methoxycarbonylgruppe bedeutet.

5. Verbindungen gemäß Anspruch 1, in denen R_3 und R_4 Methylgruppen bedeuten.

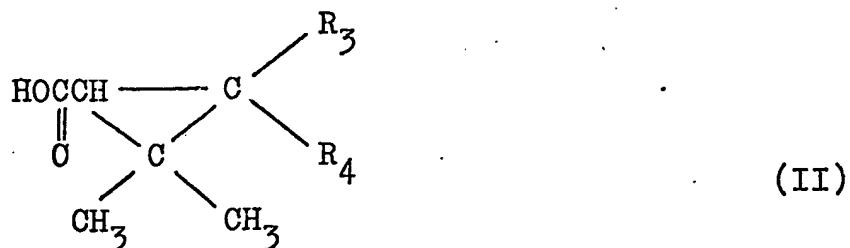
6. Chrysanthemummonocarbonsäure-3-phenoxy- α -cyanbenzylester der Formel



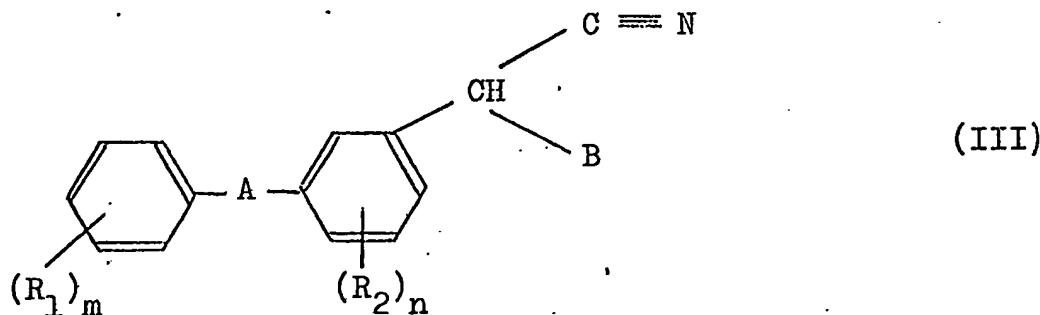
7. Chrysanthemummonocarbonsäure-3-benzyl- α -cyanbenzylester der Formel



8. Verfahren zur Herstellung von Cyclopropancarbonsäure- α -cyanbenzylester gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Cyclopropancarbonsäure oder ihr reaktionsfähiges Derivat der allgemeinen Formel II

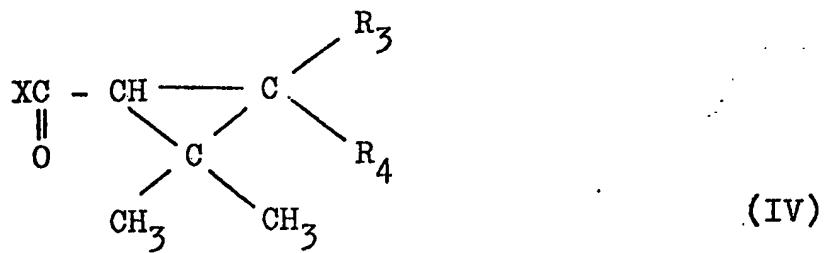


in der R_3 und R_4 die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, mit einem α -Cyanbenzylalkoholderivat der allgemeinen Formel III

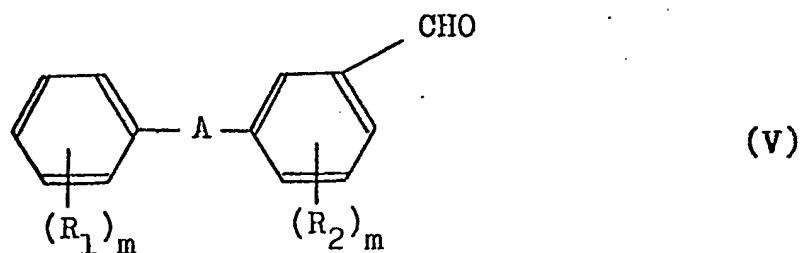


in der A, R_1 , R_2 , m und n die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben und B eine Hydroxylgruppe, ein Halogenatom oder eine Tosyloxygruppe ist, umgesetzt.

9. Verfahren zur Herstellung von Cyclopropancarbonsäure- α -cyanbenzylestern gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Cyclopropancarbonsäurehalogenid der allgemeinen Formel IV



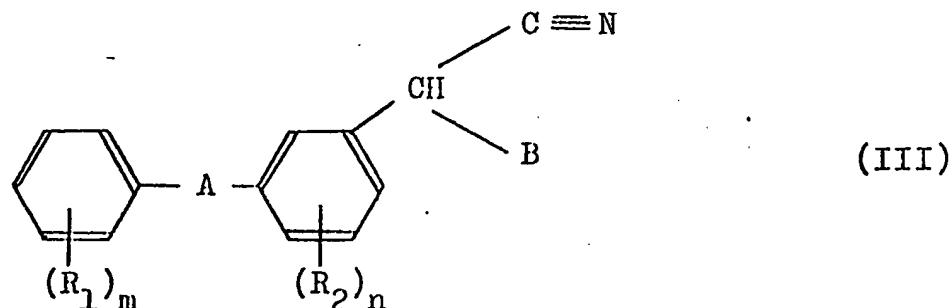
in der R_3 und R_4 die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben und X ein Halogenatom darstellt, mit einem Benzaldehyd der allgemeinen Formel V



in der A, R_1 , R_2 , m und n die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, in Gegenwart von Natrium- oder Kaliumcyanid und gegebenenfalls in einem aprotischen Lösungsmittel umgesetzt.

10. Verwendung der Verbindungen gemäß Anspruch 1 als Insektizide und Akarizide.

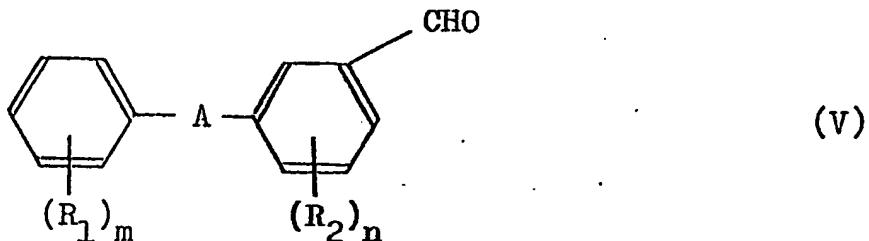
11. α -Cyanbenzylalkoholderivate der allgemeinen Formel III



in der A ein Sauerstoffatom oder eine Methylengruppe, R_1 und R_2 , die gleich oder verschieden sind, ein Wasserstoff- oder Halogenatom oder einen niederen Alkylrest und B eine Hydroxylgruppe.

ein Halogenatom oder eine Tosyloxygruppe bedeutet und m und n ganze Zahlen mit einem Wert von 1 bis 3 sind.

12. Verfahren zur Herstellung der α -Cyanbenzylalkoholderivate gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Benzaldehyd der allgemeinen Formel V



in der A, R_1 , R_2 , m und n die in Anspruch 11 angegebene Bedeutung haben, mit Cyanwasserstoffsäure umsetzt und gegebenenfalls den erhaltenen α -Cyanbenzylalkohol mit einem Halogenierungsmittel oder p-Toluolsulfonylchlorid zur Reaktion bringt.



(52)

Deutsche Kl.: 12 o, 25
12 q, 24
45 l, 9/24

(10)

Offenlegungsschrift 2 326 077

(11)

Aktenzeichen: P 23 26 077.7

(21)

Anmeldetag: 18. Mai 1973

(22)

Offenlegungstag: 3. Januar 1974

(43)

Ausstellungsriorität: —

(30)

Unionspriorität

(32)

Datum:

25. 5. 72 25. 5. 72 30. 6. 72 21. 12. 72 30. 4. 73

(33)

Land:

Großbritannien

(31)

Aktenzeichen:

24809-72 24810-72 30838-72 59184-72 20539-73

(54)

Bezeichnung: Insektizide auf der Grundlage von Pyrethrinderivaten

(61)

Zusatz zu: —

(62)

Ausscheidung aus: —

(71)

Anmelder: National Research Development Corp., London

Vertreter gem. § 16 PatG. Miehe, M., Dipl.-Chem., Patentanwalt, 1000 Berlin

(72)

Als Erfinder benannt: Elliott, Michael, Harpenden, Hertfordshire;
Janes, Norman Frank, Luton, Bedfordshire;
Pulman, David Allen, Harpenden, Hertfordshire (Großbritannien)

ORIGINAL INSPECTED

PATENTANWALT
MANFRED MIEHE
Diplom-Chemiker

D-1 BERLIN 33 13.5.1973
FALKENRIED 4
Telefon: (0311) 76 09 50 < 8 31 19 50 >
Telex: PATOCHEM BERLIN

2326077

A/20982
GB/03/2086

NATIONAL RESEARCH DEVELOPMENT
CORPORATION

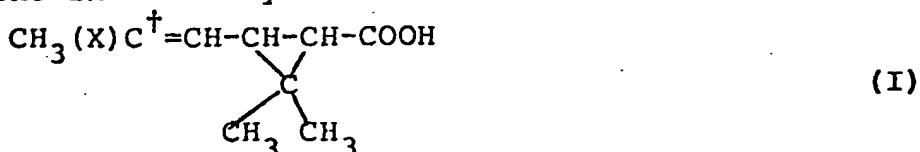
66 - 74 Victoria Street, London, S.W.1. England

Insektizide auf der Grundlage von Pyrethrinderivaten

Die Erfindung betrifft Insektizide und insbesondere synthetische Insektizide des Pyrethrintyps, deren Herstellung, dieselben enthaltende Zusammensetzungen und die insektizide Anwendung der Verbindungen und Zusammensetzungen.

Seit vielen Jahren wird auf dem Gebiet synthetischer Analoger der Pyrethrine Forschung betrieben zwecks Auffinden synthetischer Ersatzstoffe, die vergleichsweise zu den natürlichen Produkten überlegene Eigenschaften besitzen. In idealer Weise sollten synthetische Analoge der natürlich auftretenden Pyrethrine einen guten Vergleich aushalten oder überlegen sein den natürlichen Produkten bezüglich des Toxizitätswertes gegenüber Insekten und Säugetieren, dem insektiziden Spektrum und Ausrottungseigenschaften und sollten weiterhin leicht herstellbar sein.

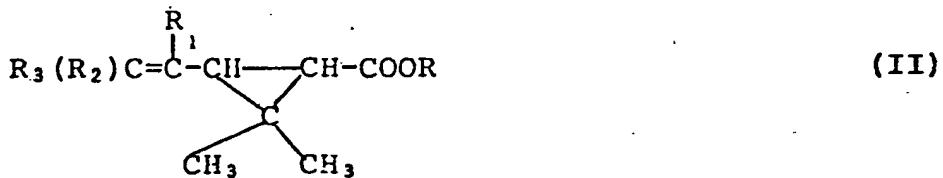
Seit der Feststellung, daß die natürlich auftretenden Pyrethrine Ester bestimmter substituierter Cyclopropan-carbonsäuren und substituierte Cyclopentenolone sind, ist die Suche nach synthetischen Analogen anfänglich auf das Modifizieren des "Alkohol"-Teils des Estermoleküls und später auf das Modifizieren des "Säure"-Teils des Estermoleküls, oder, in einigen Fällen, auf das Modifizieren beider Teile des Estermoleküls gerichtet worden. Die natürlich auftretenden Ester sind die Ester der Chrysanthemin- oder Pyrethrinsäuren der Formel



wobei X eine Methylgruppe (Chrysantheminsäure) oder eine Carbomethoxygruppe (Pyrethrinsäure) darstellt. Bei diesen Säuren dürften die Substituenten an dem mit Kreuzchen versehenen Kohlenstoffatom bei dem Entgiftungsvorgang der Pyrethrininsektizide in dem Insekt eine Rolle spielen.

Es wurde nun gefunden, daß ein hoher Wert insektizider Aktivität und eine besonders wertvolle Kombination an Toxizität- und Ausrottungseigenschaften erhalten werden kann bei Estern der 2,2-Dimethyl-3-alkenylcyclopropan-carbonsäure, bei denen die Substitution an der 3-Alkenylseitenkette sich von derjenigen aller zuvor bekannten pyrethrinartigen Ester unterscheidet.

Erfnungsgemäß werden somit Ester der allgemeinen Formel

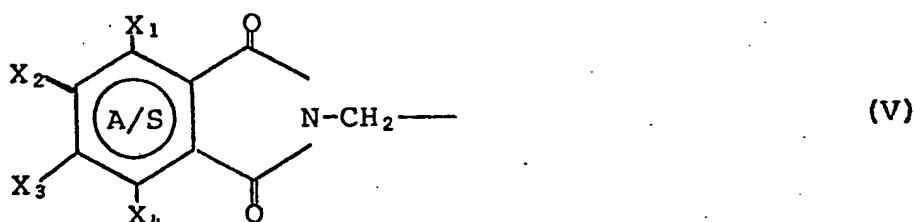


geschaffen, in der R₁ ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe, R₂ ein Wasserstoffatom oder ein Halogenatom oder Alkylgruppe, R₃ ein Wasserstoffatom oder ein Halogenatom, Alkylgruppe (die unterschiedlich gegenüber R₂ dann ist,

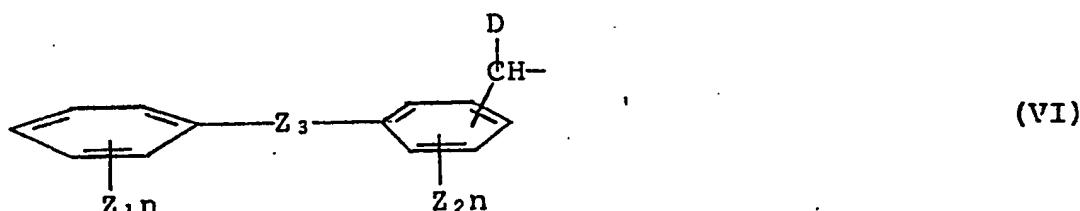
wenn R_2 eine Alkylgruppe darstellt) oder Carboalkoxygruppe ist, die wenigstens zwei Kohlenstoffatome in dem Alkoxyrest aufweist wenn R_2 eine Methylgruppe oder R_2 und R_3 zusammen mit dem Kohlenstoffatom, mit dem dieselben verknüpft sind, einen Cycloalkylenring darstellt, der wenigstens eine endocyclische Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung aufweist; unter der Voraussetzung, daß (a) R_2 und R_3 jeweils lediglich ein Wasserstoffatom sind wenn R_1 eine Methylgruppe ist und (b) R_3 wenigstens zwei Kohlenstoffatome aufweist wenn R_1 und R_2 jeweils ein Wasserstoffatom sind; und R_1 ist (a) ein Wasserstoffatom (oder ein Salz oder Säurehalogenidderivat der Säure) oder eine Alkylgruppe ist, oder (b) eine Gruppe der Formel



oder



oder



oder



oder



ist, wobei Z darstellt -O-, -S-, -CH₂ oder -CO-, Y darstellt ein Wasserstoffatom oder eine Alkyl-, Alkenyl- oder Alkynylgruppe oder eine Aryl- oder Furylgruppe, die in dem Ring nicht substituiert oder durch eine oder mehrere Alkyl-, Alkenyl-, Alkoxy- oder Halogengruppen substituiert ist, R₇ und R₈, die gleich oder unterschiedlich sein können, jeweils ein Wasserstoffatom oder eine Alkyl- oder Alkenylgruppe sind, R₉ ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe ist, R₁₀ und R₁₁, die gleich oder unterschiedlich sein können, jeweils ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe sind, R₁₂ ein organischer Rest mit einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Ungesättigtheit in einer α -Stellung gegenüber der CH₂-Gruppe, mit der R₁₂ verknüpft ist, aufweist, das A/S ein aromatischer Ring oder ein Dihydro- oder Tetrahydroanaloges desselben ist, x₁, x₂, x₃ und x₄, die gleich oder unterschiedlich sein können, sind jeweils ein Wasserstoffatom, Chloratom oder eine Methylgruppe, Z₃ ist -CH₂- oder -O- oder -S- oder -CO-, D ist H, CN oder -C≡CH, Z₁ und Z₂, die gleich oder unterschiedlich sein können, sind jeweils ein Chloratom oder eine Methylgruppe und n = 0,1 oder 2, unter der Voraussetzung, daß R kein Wasserstoffatom (oder ein Säurechloridderivat der Säure) oder eine Äthyl- oder Allethronylgruppe ist wenn R₁ Wasserstoff ist, R₂ und R₃ jeweils Chlor darstellen und die Verbindung racemisch ist.

Die erfindungsgemäßen Ester, bei denen R eine Gruppe der Formel III, IV, V, VI, VIIA oder VIIIB ist, stellen insektizide Ester mit einer wertvollen Kombination an Toxizität und Ausrottungseigenschaften dar. Der Wert der insektiziden Aktivität der neuen Verbindungen ist überraschend hoch, die 5-Benzyl-3-furylmethylester von (+)-trans-3-(But-1-enyl)- und 3-(2,2-Dichlorvinyl)-2,2-dimethylcyclopropancarbonsäure belaufen sich auf etwa das 1,7, bzw. 2,5-fache an Toxizität gegenüber Hausfliegen als dies der Fall ist bezüglich des entsprechenden (+)-trans-Chrysanthemates.

Die erfindungsgemäßen Ester, bei denen R eine Alkylgruppe darstellt, sind nicht insektizid, sondern zweckmäßige Zwischenprodukte zum Herstellen der insektiziden Ester, z.B. vermittels Umesterung. Wie weiter unten im einzelnen erläutert, können die erfindungsgemäßen neuen Alkylester in dieser Form vermittels einer Wittig-Synthese hergestellt werden, und es ist nicht erforderlich, die Alkylester in die freie Carbonsäure umzuwandeln, um so die erfindungsgemäßen insektiziden Ester herzustellen. Gegebenenfalls können die Alkylester in die freie Carbonsäure z.B. vermittels Hydrolyse der Ester unter Ausbilden eines Salzes und sodann Ansäuern des Salzes umgewandelt werden.

Die erfindungsgemäßen Ester, bei denen R eine Alkylgruppe und R₂ eine Carboalkoxygruppe ist, sind als Zwischenprodukte zum Herstellen der insektiziden Ester geeignet, die durch Säurekatalyse, z.B. unter Anwenden von Toluol-4-sulphonsäure in Benzol, in die entsprechende freie Carbonsäure umgewandelt werden können, ohne daß die Carboalkoxygruppe R₂ hierdurch beeinflußt wird. Wie weiter unten im einzelnen erläutert, werden die erfindungsgemäßen neuen Alkylester in dieser Form vermittels einer Wittig-Synthese hergestellt, und es ist erforderlich, den Alkylester in die freie Carbonsäure umzuwandeln, um so die erfindungsgemäßen insektiziden Ester herzustellen. Dies wird am besten erzielt in selektiver Weise unter Anwenden von t-Butylester (R = t-Butyl). Gegebenenfalls kann jedoch ein t-Butyl- oder andere Alkylester in die freie Carbonsäure umgewandelt werden vermittels teilweiser Verseifung, jedoch ist es schwierig die Verseifung der Carboalkoxygruppe R₂ gleichzeitig zu verhindern.

Die erfindungsgemäßen insektiziden Ester können strukturell als Ester einer 3-substituierten 2,2-Dimethylcyclopropan-Carbonsäure und eines Alkohols wie z.B. Benzylalkohol,

einem Furylethylalkohol, einem Cyclopentenolon oder einem α -Cyan-, oder α -Athynylbenzyl- oder α -Cyan- oder α -Athynyl-furylethylalkohol, betrachtet werden. Wenn auch die Ester in zweckmäßiger Weise strukturell in dieser Weise beschrieben werden können, versteht es sich und wird weiter unten im einzelnen erläutert, daß die Ester vermittels anderer Verfahren als der Veresterung der Säure mit dem Alkohol hergestellt werden können, und in der Praxis ist dies auch normalerweise der Fall.

Was die verschiedenen Bedeutungen für R_1 , R_2 und R_3 anbetrifft, ist es bevorzugt, daß diese Gruppen, wenn sie Alkyl-, oder Alkoxygruppen darstellen, bis zu 6 Kohlenstoffatomen und spezieller bis zu 3 Kohlenstoffatomen enthalten, wobei die Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Methoxy-, Äthoxy- und Propoxygruppen von besonderem Interesse sind. Wenn R_2 und/oder R_3 ein Halogenatom darstellen, handelt es sich bevorzugt um Fluor, Chlor oder Brom. Wenn R_2 und R_3 jeweils ein Halogenatom sind, handelt es sich vorzugsweise, jedoch nicht notwendigerweise um das gleiche Halogenatom.

Die erfindungsgemäßen Ester fallen strukturell gesehen in verschiedene Unterklassen, im wesentlichen in Abhängigkeit von der Art des Substituenten R_2 und R_3 . Eine Unterklasse von besonderem Interesse sind diejenigen Verbindungen, bei denen R_1 und R_3 jeweils ein Wasserstoffatom darstellen, sowie R_2 eine Alkylgruppe mit wenigstens 2 Kohlenstoffatomen ist. Es wurde nun gefunden, daß in dieser Unterklasse die höchste Toxizität gegenüber Hausfliegen und Senfkäfer (mustard beetle) bei den 5-Benzyl-3-furylestern der 3- β -Alkyl-vinyl-2,2-dimethylcyclopropancarbonsäure dann vorliegt, wenn die Alkylgruppe die Äthylgruppe ist.

Weitere Unterklassen von besonderem Interesse sind diejenigen Ester, bei denen R_1 und R_3 jeweils Wasserstoff und R_2 Chlor oder Brom ist, sowie diejenigen Verbindungen, bei

denen R_1 die Methylgruppe und R_2 ein Wasserstoffatom und R_3 ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen ist, wie die Methyl-, Äthyl- oder Propylgruppe.

Alle diese Unterklassen der Ester sind diejenigen, bei denen das Kohlenstoffatom in der β -Stellung in dem 3-Substituenten direkt an wenigstens ein Wasserstoffatom gebunden ist. Eine weitere Unterklasse der erfundungsgemäßen Ester ist eine derartige, bei der die Substitution an dem mit Kreuzchen versehenen Kohlenstoffatom sich von derjenigen aller vorangegangener Verbindungen dadurch unterscheidet, daß es eine unsymmetrische Dialkylsubstitution ist, und bezüglich dieser Verbindungsklasse sind diejenigen Verbindungen von Interesse, bei denen eine der Gruppen von R_2 und R_3 die Methylgruppe und die andere die Äthylgruppe ist. Wenn R_2 und R_3 zusammen mit dem Kohlenstoffatom, mit dem dieselben verknüpft sind, eine cyclische Gruppe bilden, ist es bevorzugt, daß der Ring 5. Kohlenstoffatome und 1 oder 2 endocyclische Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen aufweist.

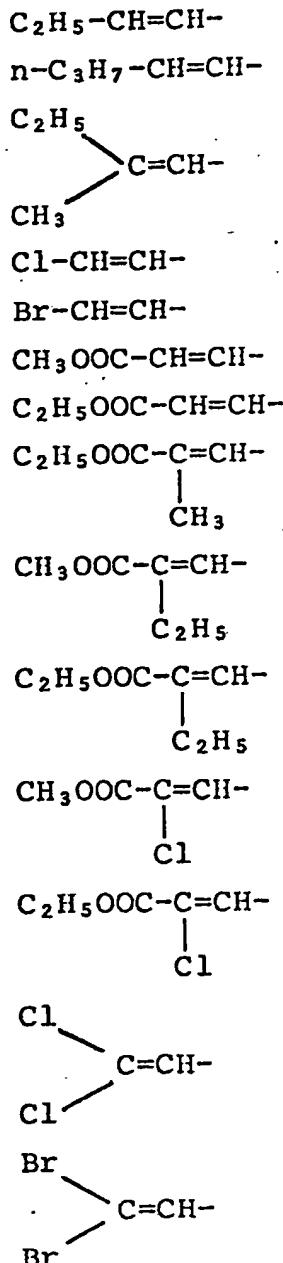
Eine weitere Unterklasse von besonderem Interesse sind diejenigen Verbindungen, bei denen R_3 ein Wasserstoffatom und R_2 eine Carboalkoxygruppe ist. Diese Ester sind Ester eines Demethylpyrethrinsäureanalogen, das nicht den Methylsubstituenten an dem β -Kohlenstoffatom des 3-Substituenten aufweist. Eine weitere Unterklasse von erheblicher Bedeutung betrifft diejenigen Ester, bei denen R_3 die Methylgruppe und R_2 eine Carboalkoxygruppe ist, wobei der Alkoxyrest wenigstens 2 Kohlenstoffatome aufweist. Diese Ester sind Ester von Parethrinsäureanalogen, die nicht den Carbomethoxysubstituenten an dem β -Kohlenstoffatom des 3-Substituenten aufweisen.

Weitere Unterklassen von besonderem Interesse sind diejenigen Ester, bei denen R_3 eine Alkylgruppe mit wenigstens 2 Kohlenstoffatomen darstellt, und auch diese Ester sind Ester eines Pyrethrinsäurehomologen, das nicht den Methylsubstituenten an dem mit dem Kreuzchen versehenen Kohlenstoffatom nach Formel I aufweist. Bei diesen Estern kann R_2 die Carbomethoxygruppe (die in der Pyrethrinsäure vorliegt) oder ein höheres Homologes derselben sein.

Die aktivsten der insektiziden erfindungsgemäßen Ester sind diejenigen, bei denen R_1 ein Wasserstoffatom und R_2 und R_3 jeweils ein Halogenatom ist, und die 5-Benzyl-3-furylmethylester der verschiedenen isomeren 2,2-Dimethyl-3-(2,2-dichlorvinyl)-cyclopropancarbonsäuren sind bis zum 2,5-fachen toxischer gegenüber Hausfliegen als der entsprechende Ester der (+)-trans-Chrysantheminsäure, die selber 50-mal toxischer gegenüber normalen Hausfliegen als das natürliche Pyrethrin I ist. Ester dieser 3-Dihalogenvinylsäuren sind ebenfalls von besonderem Wert aufgrund deren höherer Lichtstabilität als die entsprechenden Chrysanthemate.

Eine weitere halogenierte Unterklasse von Interesse stellen diejenigen Ester dar, bei denen R_1 ein Wasserstoffatom, R_2 ein Chloratom und R_3 die Carboalkoxygruppe ist. Der Säurerest in diesen Estern ist analog zu der Pyrethrinsäure, wo der Methylsubstituent an dem β -Kohlenstoffatom des 3-Substituenten durch ein Halogenatom ausgetauscht ist, sowie Homologen dieser Säuren, bei denen die Carbomethoxygruppe durch eine Carboalkoxygruppe mit wenigstens 3 Kohlenstoffatomen ausgetauscht ist. Das Halogenatom ist vorzugsweise Chlor oder Brom, und die Carboalkoxygruppe ist vorzugsweise die Carbomethoxy-, Carboäthoxy- oder Carbo-n-propoxygruppe.

Zu den bevorzugten erfindungsgemäßen Estern gehören diejenigen, die strukturelle Ester der 2,2-Dimethyl-3-substituierten Cyclopropancarbonsäure sind, wobei der 3-Substituent wie folgt definiert ist:



Wenn die erfindungsgemäßen Ester Alkylester sind, ist es bevorzugt, daß die Alkylgruppe bis zu 6 Kohlenstoffatome

enthält, und es wurde gefunden, daß die Methyl-, Äthyl-tertiären Butylester zu denjenigen gehören, die leicht vermittels erfindungsgemäßer synthetischer Verfahren hergestellt werden können.

Wenn der Ester strukturell von einem Furylmethylalkohol abgeleitet ist, ist es bevorzugt, daß der Furylmethylalkohol einer der 3-Furylmethylalkohole ist, wie in der GB-PS 1 168 798 beschrieben. Bezuglich der Furylmethylalkohole und insbesondere der 3-Furylmethylalkohole, ist es bevorzugt, daß R₁ und R₂ jeweils ein Wasserstoffatom oder Gruppen mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen sind, insbesondere eine Methylgruppe, und daß Y eine Phenylgruppe darstellt, die in dem Ring nichtsubstituiert oder durch eine Gruppe mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen substituiert ist, z.B. eine Methyl- oder Methoxygruppe, oder durch Chlor, und Z=CH und D=H substituiert ist. Analoge dieser Verbindungen, bei denen Z=O, -S- oder =CO und D=CN oder -C≡CH ist, können ebenfalls angewandt werden. Andere interessante Verbindungen sind diejenigen, bei denen Y ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen, eine Alkenylgruppe mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen, z.B. eine Vinyl-, eine Alkadienylgruppe mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen oder eine Alkynylgruppe, z.B. Propargylgruppe, oder eine Furylgruppe ist.

Spezifische Alkohole dieser Kategorie, von denen die erfindungsgemäßen Ester strukturell ableitbar sind, sind unter anderem 5-Benzyl-3-furylmethylalkohol, 5-Benzyl-2-methyl-3-furylmethylalkohol, 5-Benzylfurfurylalkohol, 4-Benzyl-5-methyl-furfurylalkohol, 5-p-Xylylfurfurylalkohol, 2,4,5-Trimethyl-3-furylmethylalkohol, 4,5-Dimethylfurfurylalkohol, 5-Phenoxy- und 5-Benzoyl-3-furylmethylalkohol und α -Cyan- und α -Äthynyl-5-benzyl-5-benzoyl- und 5-Phenoxy-3-furylmethylalkohol.

Die Cyclopentenolone aus denen die erfindungsgemäßen Ester strukturell ableitbar sind, sind diejenigen, die in der 3-Stellung nichtsubstituiert sind oder diejenigen, die in der 3-Stellung durch eine Methylgruppe substituiert sind ($R_9 = H$ oder CH_3).

Die in der 3-Stellung nichtsubstituierten Cyclopentenolone sind in der GB-PS 1 305 025 beschrieben. Einige dieser Alkohole sind die 3-Demethylanalogen der Alkohole, aus denen die natürlich auftretenden Pyrethrine abgeleitet sind. Erfindungsgemäß ist bevorzugt, daß R_{10} und R_{11} jeweils ein Wasserstoffatom, eine Methyl- oder Äthylgruppe und R_{12} eine Arylgruppe wie eine Phenylgruppe oder eine Phenylgruppe ist, die durch ein Halogenatom oder Alkyl- oder Alkoxyxsubstituenten mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, z.B. die Tollyl-, Xylyl-, p-Chlorphenyl- oder p-Methoxyphenylgruppe substituiert ist. R_{12} kann auch eine 2- oder 3-Furylgruppe oder eine Alkenylgruppe wie die Vinyl-, Prop-1-enyl- oder Buta-1,3-dienylgruppe sein.

Soweit die erfindungsgemäßen Ester strukturell von den Cyclopentenolonen ableitbar sind, die in der 3-Stellung durch die Methylgruppe substituiert sind ($R_9 = Methyl$), können die Ester von Allethrolon ($R_{10} = R_{11} = H$, $R_{12} = Vinyl$), Pyrethrolon ($R_{10} = R_{11} = H$, $R_{12} = Buta-1,3-dienyl$), Cinerolon ($R_{10} = R_{11} = H$, $R_{12} = Prop-1-enyl$), Jasmolon ($R_{10} = R_{11} = H$, $R_{12} = But-1-enyl$) oder Furethrolon ($R_{10} = R_{11} = H$, $R_{12} = 2-Furyl$) abgeleitet werden.

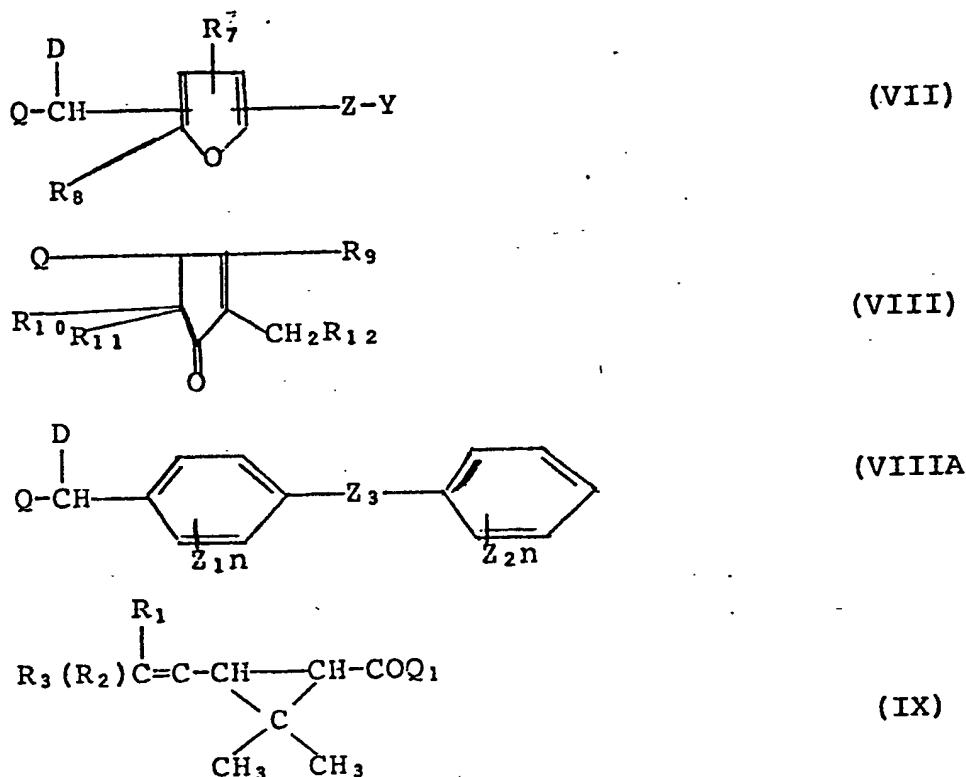
Wenn die erfindungsgemäßen Ester Phthalimidomethylester sind, bei denen R der Formel V entspricht, können dieselben Phthalimido-, Dihydrophthalimido- oder Tetrahydrophthalimidomethylester sein, wobei der Phthalimido-, Dihydrophthalimido- oder Tetrahydrophthalimidorest einer ist, der in den GB-PSen 985 006, 1 052 119 oder 1 058 309 beschrieben ist. Von besonderem Interesse sind die 3,4,5,6-Tetrahydrophthalimidomethylester.

Wenn die erfindungsgemäßen Ester diejenigen sind, wo R der Formel VI entspricht, ist es bevorzugt, daß dieselben die 3-Benzylbenzylester, 3-Benzoylbenzylester oder 3-Phenoxybenzylester sind, wenn auch jeder der Ringe durch bis zu 3 Chlor- und/oder Methylgruppen substituiert sein kann. Weitere Ester von besonderem Interesse wo R der Formel VI entspricht, sind diejenigen, bei denen Z, gleich -O- oder -CH₂ und D gleich -CN oder -C≡CH ist, z.B. Ester des α -Cyan- oder α -Athynyl-3-phenoxybenzyl-alkohols und α -Cyan- oder α -Athynyl-3-benzyl- und 3-Benzoyl-alkohol.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen zeigen geometrische und optische Isomerie und können somit in optisch aktiven Formen hergestellt werden, die sodann miteinander vermischt werden, oder die Herstellung kann als racemische Gemische erfolgen, die sodann in die optisch aktiven Formen zerlegt werden können. Weiterhin können optisch aktive Formen oder racemische Gemische in die einzelnen geometrischen Isomeren getrennt werden. Zusätzlich zu der geometrischen Isomerie, die sich aufgrund der Konfiguration der Substituenten an dem Cyclopropanring in Beziehung zueinander und dem Ring ergibt, liegt ebenfalls die Möglichkeit einer geometrischen Isomerie in der Seitenkette an der Stellung 3 dann vor, wenn R₁, R₂ und R₃ der gestalt sind, daß die ungesättigte Seitenkette unsymmetrisch substituiert ist. In den α -Cyan- und α -Athynylverbindungen (D = CN oder -C≡CH), gibt es eine weitere Möglichkeit der optischen Isomerie, und die in Betracht gezogenen Verbindungen schließen Ester sowohl des racemischen Gemisches als auch der getrennten Isomeren ein, die sich aufgrund der Asymmetrie an dem Kohlenstoffatom ergeben, daß die D-gruppe trägt. Die verschiedenen optischen und geometrischen Isomeren der erfindungsgemäßen Ester weisen üblicherweise unterschiedliche insektizide Toxizitäten und Ausrottungsfähigkeit auf.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen, bei denen die Wasserstoffatome in den 1- und 3-Stellungen des Cyclopropanrings in dem trans-Verhältnis zueinander vorliegen, sind Stereoanaloge der (+)-trans-Chrysantheminsäure und stellen aus diesem Grund eine bevorzugte erfindungsgemäße Verbindungs-klasse dar, jedoch schließt die Erfindung ebenfalls Verbindungen ein, bei denen die 2 fraglichen Wasserstoffatome in dem cis-Verhältnis vorliegen.

Die erfindungsgemäßen insektiziden Ester können durch Veresterung hergestellt werden, bei der eine Reaktion eines Alkohols oder Derivates desselben der Formel R - Q, z.B. der Formel VII, VIII oder VIIIA, und einer Cyclopropan-carbonsäure oder eines Derivates derselben der Formel IX

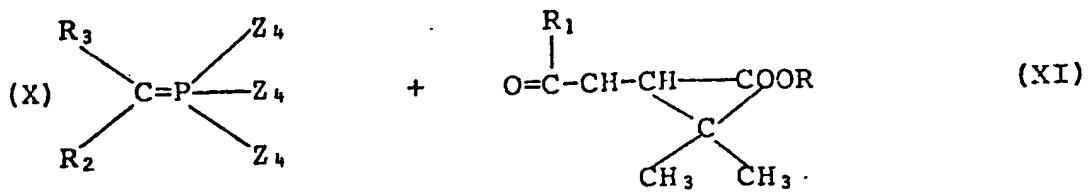


durchgeführt wird, wobei Q und COQ₁ funktionelle Gruppen oder Atome sind, die miteinander unter Ausbilden einer Esterverknüpfung reagieren, und R, R₁, R₂, R₃, R₇, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₂ und D, Z, Z₁, Z₂, Z₃, Y und n besitzen die obige Definition.

In der Praxis ist es üblicherweise zweckmäßig, entweder die Säure oder das Säurehalogenid mit dem Alkohol ($\text{COQ}_1 = \text{COOH}$ oder CO-Halogenid und $\text{Q} = \text{OH}$) oder einer Halogenverbindung ($\text{Q} = \text{Halogen}$) mit einem Salz der Carbonsäure ($\text{COQ}_1 = \text{COO}^- \text{M}^+$, wobei M z.B. ein Silber- oder Triäthylammoniumkation ist)..

Aus weiter unten erläuterten Gründen liegt der Reaktionsteilnehmer IX normalerweise zunächst in Form eines niederen Alkylesters ($\text{COQ}_1 = \text{COO-Alkyl}$) vor, wobei die Alkylgruppe 1 bis 6 Kohlenstoffatome aufweist, und ein besonders zweckmäßiger Verfahrenszug zum Herstellen der insektiziden erfundungsgemäßen Ester, mit der Ausnahme, wo R_2 die Carboalkoxygruppe ist, besteht somit darin, den Alkylester der Formel IX der Umesterung zu unterwerfen unter Anwenden eines Alkohols ROH , z.B. in Gegenwart eines basischen Katalysators. Wenn der Alkylester eine empfindliche basische Gruppe aufweist, z.B. $\text{R}_2 = \text{Carboalkoxygruppe}$ darstellt, ist eine basisch katalysierte Umesterung unzweckmäßig und kann dadurch vermieden werden, daß ein t.-Butylester hergestellt wird, der in die freie Säure umgewandelt werden kann mittels säurekatalysierter Zersetzung und direkter Veresterung der freien Carboxylgruppe oder über ein Salz oder Halogenid.

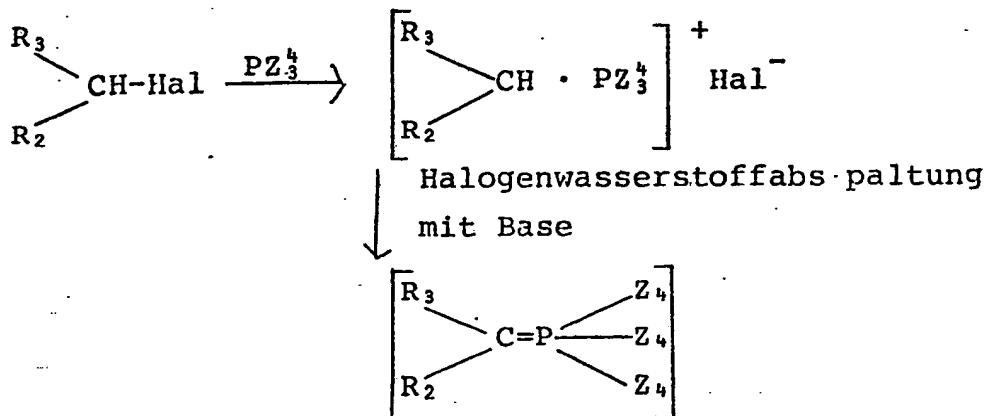
Die erfundungsgemäßen Ester können ebenfalls hergestellt werden mittels Reaktion zwischen einem Phosphoran oder ylid der Formel X und einem Ester der 2,2-Dimethylcyclopropancarbonsäure, die in der 3-Stellung durch eine Acetylgruppe oder eine Aldehydgruppe der Formel XI substituiert wird.



In den Formeln X und XI besitzen R_1 , R_2 , R_3 die oben angegebene Definition, und R ist eine Gruppe, wie sie weiter oben definiert ist und die nicht nachteilig in die Wittig-Reaktion eingreift, und Z_4 , das im Prinzip einen beliebigen organischen Rest darstellen kann, wird normalerweise ein Phenylrest sein, da die Stabilität des trisubstituierten Phosphoroxides, das als Nebenprodukt bei der Reaktion gebildet wird, besonders hoch ist, und hierdurch wird die Vollständigkeit der Reaktion zwischen dem Phosphoran X und dem Aldehyd oder Keton XI begünstigt.

Erfindungsgemäße Ester bei denen R_1 ein Wasserstoffatom darstellt, können vermittels Reaktion mit einem Aldehyd der Formel XI hergestellt werden, während erfindungsgemäße Ester, bei denen R_1 eine Methylgruppe darstellt, vermittels Reaktion einer 3-Acetylverbindung der Formel XI hergestellt werden können. Das Phosphoran X und Aldehyd oder Keton XI werden vorzugsweise in praktisch equimolaren Anteilen zur Umsetzung gebracht, zweckmäßigerweise in dem Lösungsmittel, in dem das Phosphoran als solches hergestellt worden ist. Wie weiter unten im einzelnen erläutert, kann es sich hierbei um einen aromatischen Kohlenwasserstoff wie Benzol oder um ein polares Lösungsmittel wie Dimethylsulphoxid oder einen chlorierten Kohlenwasserstoff wie Dichlormethan handeln. Das Produkt kann verbessert werden wenn die Reaktion in einer inerten Atmosphäre, z.B. unter Stickstoff, durchgeführt wird. Die Reaktion zwischen dem Phosphoran und Aldehyd oder Keton erfolgt normalerweise recht schnell, und der angestrebte Ester kann aus dem Reaktionsgemisch nach der Reaktionszeit von weniger als 1 Stunde abgetrennt werden, wenn auch Reaktionszeiten bis zu 24 Stunden angewandt worden sind. Der angestrebte Ester kann aus dem Reaktionsprodukt vermittels Lösungsmittelextraktion, z.B. unter Anwenden von Diäthyläther oder Petroläther abgetrennt werden.

Das Phosphoran der Formel X, bei dem weder R noch R' ein Halogenatom sind, kann ausgehend von dem entsprechenden Phosphoniumsalz hergestellt werden, das seinerseits durch Umsetzen des in entsprechender Weise substituierten Methylhalogenides mit einem Triorganophosphin gemäß dem folgenden Reaktionsschema hergestellt werden kann:



Die Flexibilität des erfindungsgemäßen synthetischen Verfahrens ergibt sich aufgrund der Tatsache, daß das ursprüngliche Ausgangsprodukt das substituierte Methylhalogenid $R_3(R_2)CH\text{-Hal}$ ist, und da ganze Reihen derartiger substituierter Halogenide zur Verfügung stehen, wird hierdurch die Herstellung ganzer Reihen an 2,2-Dimethylcyclopropancarbonsäuren ermöglicht, die in der 3-Stellung durch verschiedene Gruppen substituiert sind, welche bisher schwierig oder gar nicht herstellbar waren. Bezuglich der oben angegebenen Synthese des Phosphorans ist es zweckmäßig, von einem substituierten Methylbromid auszugehen, das mit Triphenylphosphin zur Umsetzung gebracht wird unter Ausbilden des entsprechenden Triphenylphosphoniumbromides und sodann Umwandeln des Phosphoniumsalzes in das Phosphoran oder Ylid, das durch die oben angegebene Formel wiedergegeben werden kann. Die Umwandlung des Phosphoniumsalzes in das Phosphoran kann dadurch bewerkstelligt werden, daß das Phosphoniumsalz mit einem Alkalimetallamid oder Alkalimetallmethylsulphinylmethid ($^-\text{CH}_2\text{-SO}\cdot\text{CH}_3\text{M}^+$) zur

Umsetzung gebracht wird. So kann z.B. Natriumamid hergestellt werden vermittels Umsetzen von Natrium in flüssigem Ammoniak, wobei die Reaktion in Gegenwart des überschüssigen Ammoniaks als des flüssigen Mediums zur Durchführung kommt. Nach Abschluß der Reaktion kann man das flüssige Ammoniak verdampfen lassen, und das Phosphoran wird in einem organischen Lösungsmittel wie Benzol aufgenommen. Die anschließende Reaktion mit Aldehyd oder Keton XI wird in diesem organischen Lösungsmittel durchgeführt. Wahlweise kann Dimethylsulphoxid mit Natriumhydrid zur Umsetzung gebracht werden unter Ausbilden von Natriummethylsulphinylmethid, und die Herstellung des Phosphoniumsalzes wird unter Anwenden dieses Reaktionsteilnehmers durchgeführt, im Anschluß an die Bildung des Phosphorans, und die sich anschließende Reaktion mit dem Aldehyd oder Keton XI kann in dem gleichen Reaktionsmedium zur Ausführung kommen.

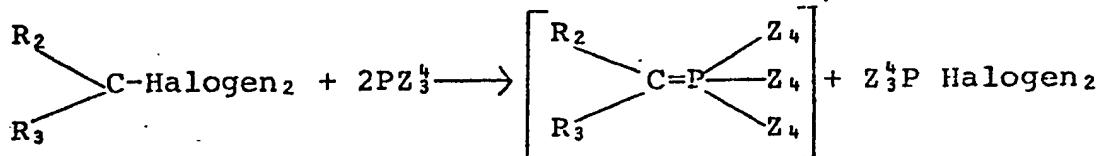
Wenn R_2 = Carboalkoxygruppe kann die Umwandlung des Phosphoniumsalzes in das Phosphoran dadurch bewerkstelligt werden, daß das Phosphoniumsalz mit einem Alkalimetallamid in flüssigem Ammoniak oder in wässriger Alkalimetallhydroxidlösung, z.B. 5 % NaOH, zur Umsetzung gebracht wird. Das in Freiheit gesetzte Phosphoran kann von der Lösung abfiltriert und anschließend mit dem Aldehyd XI in einem geeigneten Lösungsmittel, z.B. CH_2Cl_2 , zur Reaktion gebracht werden.

Phosphorane bei denen R_3 eine Carboalkoxygruppe und R_2 ein Wasserstoffatom oder Methylgruppe darstellt, können vermittels der oben beschriebenen Verfahren unter Anwenden eines Halogenacetates oder α -Halogenpropionatalkylesters als das substituierte Methylhalogenid hergestellt werden, jedoch ist diese Synthese nicht voll befriedigend für das Herstellen von Phosphoranen dieser Art, bei denen

R_2 eine Alkylgruppe aus 2 oder mehr Kohlenstoffatomen darstellt. Für derartig höhere Homologe wird zunächst ein Phosphoran, bei dem R_3 ein Wasserstoffatom und R_2 die angestrebte Alkylgruppe ist, als ein Zwischenprodukt vermittels Verfahrensweisen hergestellt, wie sie weiter oben beschrieben sind unter Ausgehen von einem Alkylhalogenid mit wenigstens 3 Kohlenstoffatomen, und dieses Zwischenprodukt-Phosphoran wird sodann mit dem geeigneten Alkylchlorformiatester zwecks Einführen der angestrebten Carboalkoxygruppe zur Umsetzung gebracht.

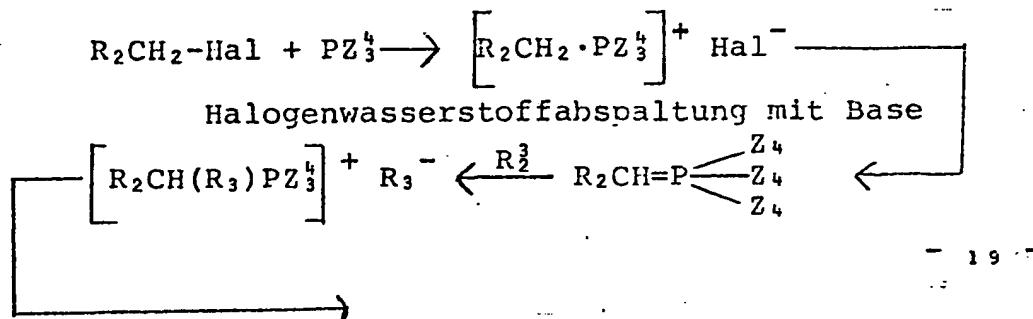
Phosphorane, bei denen R_2 und /oder R_3 ein Halogenatom sind, können durch einfache Abwandlungen in der oben beschriebenen Synthese hergestellt werden.

Dort wo R_2 und R_3 jeweils ein Halogenatom sind, kann ein Kohlenstofftetrahalogenid anstelle des substituierten Methylhalogenides angewandt werden, und diese Reaktion verläuft gemäß der folgenden Gleichung:

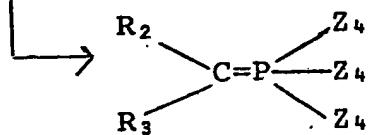


Die Halogenwasserstoffabspaltung aus dem quaternären Phosphoniumhalogenid verläuft spontan.

Halogenierte Phosphorane können ebenfalls hergestellt werden vermittels Halogenieren eines nichthalogenierten Phosphorans, das als solches vermittels der oben beschriebenen Arbeitsweisen gemäß des folgenden Reaktionsschemas erhalten wird:



Halogenwasserstoffabspaltung mit Base



wobei Hal = Halogen, R₃ = Halogen und R₂ besitzt die oben angegebene Definition.

Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, daß die Carboxylgruppe in dem Aldehyd oder Keton XI als ein niederer Alkylester verestert ist, um so bezüglich der Reaktion mit dem Phosphoran X die günstigsten Ergebnisse zu erzielen. Dies bedeutet, daß die erfindungsgemäßen Alkylester direkt hergestellt werden, und da es möglich ist, diese Alkylester in die erfindungsgemäßen insektiziden Ester umzuwandeln, mit Ausnahme derjenigen, die eine gegenüber Basen empfindliche Gruppe aufweist, z.B. R₂ = Carboalkoxygruppe, und zwar vermittels einer einfachen, basenkatalysierten Umesterungsreaktion, ist es nicht erforderlich, die erfindungsgemäßen Alkylester in die entsprechende Säure umzuwandeln zwecks Ausbilden der insektiziden Ester. Die indirekte Umwandlung der Alkylester in die insektiziden Ester ist jedoch in erfindungsgemäßer Weise möglich, und wenn nach dieser Ausführungsform gearbeitet wird, kann die Carboalkoxygruppe in den Ester nach Formel II umgewandelt werden, vermittels herkömmlicher Hydrolyse in die entsprechende freie Carbonsäuregruppe, wobei man über das Alkalimetall oder anderenfalls beispielsweise arbeitet, und diese Carbonsäure kann direkt in der oben beschriebenen Weise verestert oder wahlweise zunächst in ein Säurehalogenid, z.B. das Chlorid, umgewandelt und dieses Säurehalogenid sodann in einen Ester umgewandelt werden vermittels Reaktion mit einem entsprechenden Alkohol der Formel ROH, wie oben beschrieben.

In dem Fall, wo R eine t.-Butylgruppe ist, kann der Alkylester in die freie Säure umgewandelt werden vermittels

309881/1196

Erhitzen mit einer geringen Menge an Toluol-4-sulphonsäure. Diese Reaktion kann in Benzol zur Durchführung kommen, und die sich ergebende Carbonsäure in das Säurechlorid in der Benzollösung ohne Abtrennen umgewandelt werden.

Bei den bisher beschriebenen synthetischen Verfahren werden erfindungsgemäße Alkylester mittels einer Wittig-Reaktion zwischen einem Phosphoran X und einem Alkylester einer Carbonylverbindung XI hergestellt, und die sich ergebenen erfindungsgemäßen Alkylester werden in einen insektiziden Ester mittels Umesterung oder über die freie Säure und Säurechlorid umgewandelt, wobei anschließend eine Umesterung erfolgt, z.B. unter Anwenden von 5-Benzyl-3-furylmethylalkohol. Gewöhnlich erweist es sich als besonders zweckmäßig in dieser Weise zu verfahren, jedoch ist es nicht wesentlich dies zu tun, und eine praktische Alternative besteht in dem Herstellen des insektiziden Esters in direkter Weise mittels Umsetzen des Phosphorans X mit einer Carbonylverbindung der Formel XI, wobei R eine Gruppe der Formeln III, IV, V, VI, VIA oder VIB, wie oben definiert, ist.

Derartige Carbonylverbindungen der Formel XI können mittels der weiter oben beschriebenen Syntheseverfahren hergestellt werden, wobei jedoch ein Umwandeln der Gruppe R von einer Alkylgruppe in eine Gruppe der Formels III, IV, V, VI, VIA oder VIB vor Durchführen der Wittig-Reaktion anstelle nach der Wittig-Reaktion, wie oben beschrieben, erfolgt.

Carbonylverbindungen der Formel IX können mittels Ozonolyse des entsprechenden Esters der Chrysanthemin-säure hergestellt werden wenn die Oxidation der Doppelbindung in der Isobutenylseitenkette erfolgt. Unter der Voraussetzung, daß R nicht eine unter den Bedingungen der Ozonolyse abbaubare Gruppe aufweist, kann somit die

für dieses Alternativverfahren erforderliche Carbonylverbindung XI direkt vermittels Ozonolyse des Chrysanthemates erhalten werden, und das ozonolisierte Chrysanthemum XI kann bei der Wittig-Reaktion unter Ausbilden des insektiziden Esters herangezogen werden. Einige furanenthaltende Verbindungen werden unter den Bedingungen der Ozonolyse abgebaut, und so kann der 5-Benzyl-3-furylmetylester des Caronaldehydes nicht durch direkte Ozonolyse des entsprechenden Chrysanthemates erhalten werden (derselbe muß in zwei Verfahrensstufen über einen Alkylester des Caronaldehydes gewonnen werden), jedoch kann ein 3-Phenoxybenzylester in dieser Weise zur Umsetzung gebracht werden.

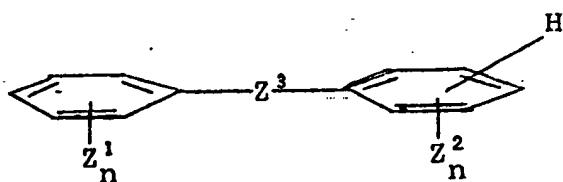
Säuren der allgemeinen Formel IX ($\text{COQ}_1 = \text{COOH}$), wobei $R_1 = R_2 = \text{H}$ und $R_3 = \text{Alkylgruppe mit wenigstens 2 Kohlenstoffatomen}$, können vermittels Reaktion zwischen 2-Äthynyl-3,3-dimethylcyclopropancarbonsäure und einem geeigneten Alkylhalogenid in Gegenwart eines Alkalimetalls mit anschließender katalytischer Semihydrierung hergestellt werden.

Alkohole und Halogenide der Formel VIII sind beschrieben in der GB-PS 1 305 025.

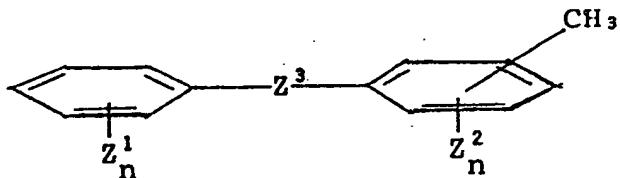
Alkohole der Formel VII oder VIIIA, bei denen D gleich $-\text{CN}$ oder $-\text{C}\equiv\text{CH}$ ist, können vermittels herkömmlicher Verfahren aus den entsprechenden Aldehyden hergestellt werden. So kann ein Furaldehyd oder Benzaldehyd zur Reaktion gebracht werden mit (a) HCN, das zweckmäßigerweise *in situ* ausgehend von KCN und Säure gewonnen wird, bei Zusatz von HCN wird das Cyanhydrin gebildet, oder (b) einem Alkalimetall Acetylid in flüssigem Ammoniak.

Alkohole der Formel ROH, wo R eine Gruppe der Formel VI ist, sowie D ein Wasserstoffatom darstellt, können durch Reduktion der entsprechenden Säure oder Ester, z.B. mit

einem Hydrid, oder durch Umwandlung des entsprechenden Halogenides in einen Ester, z.B. durch Reaktion mit Natriumacetat, und anschließender Hydrolyse des Esters, oder durch Reaktion von Formaldehyd mit einem Grignard-Reagenz, das von dem entsprechenden Halogenid abgeleitet ist, hergestellt werden. Die Halogenide der Formel R-Halogen, wo R eine Gruppe der Formel VI und D Wasserstoff ist, können durch Halogenmethylierung der folgenden Verbindung hergestellt werden:



oder Seitenkettenhalogenierung von:



Ein oder mehrere der erfindungsgemäßen Insektiziden Ester kann zusammen mit einem inerten Träger oder Verdünnungsmittel zur Anwendung kommen, wodurch insektizide Zusammensetzungen erhalten werden, die z.B. in Form von Stäuben und gekörnten Feststoffen, benetzbaren Pulvern, Moskitoölen und anderen festen Präparaten oder als Emulsionen, emulgierbare Konzentrate, Sprays und Aerosole und weitere flüssige Präparate nach Zusatz der entsprechenden Lösungsmittel, Verdünnungsmittel und oberflächenaktiven Mitteln zubereitet werden.

Synergistische Stoffe des Pyrethrums wie Piperonylbutoxid oder Tropital können den Zusammensetzungen zugegeben werden. Bestimmte erfindungsgemäße insektizide Ester zeigen eine ausgeprägte Überlegenheit gegenüber strukturell ähnlichen Estern, z.B. Chrysanthematen oder Pyrethraten, in der Fähigkeit, auf synergistische Produkte anzusprechen,

und viele der erfindungsgemäßen Ester besitzen einen synergistischen Faktor, der um ein mehrfaches größer als diejenigen ist, die durch andere synthetische Ester gezeigt werden. Viele der von den erfindungsgemäßen Säuren abgeleiteten Ester sind wesentlich beständiger gegenüber Licht als die zuvor bekannten Säuren, und in dieser Hinsicht erweisen sich als besonders günstig die Dihalogenvinylester.

Die insektiziden Zusammensetzungen können ebenfalls bekannte synthetische Pyrethrine enthalten, um die Tötungs- und/oder Ausrottungseigenschaften zu verbessern oder in synergistischer Weise die Wirksamkeit des bekannten Pyrethrins und/oder der erfindungsgemäßen synthetischen Pyrethrine zu beeinflussen.

Die neuartigen erfindungsgemäßen Ester oder dieselben enthaltenden insektiziden Zusammensetzungen können für das Töten von Insekten oder das Hintenhalten der Vermehrung der Insekten im Haushalt oder in der Landwirtschaft angewandt werden, indem die Insekten als solche oder die Umwelt behandelt wird, die einem Angriff durch die Insekten ausgesetzt ist.

Die Erfindung wird im folgenden anhand einer Reihe Ausführungsbeispiele erläutert, wobei die Temperatur angegeben ist in Grad C und die Brechnungsindices sind gemessen bei 20°C. Soweit nicht anders vermerkt, befinden sich die Wasserstoffatome an C₁ und C₃ des Cyclopropanringes in der trans-Stellung zueinander.

Beispiel 1

Es wird n-Pentyltriphenylphosphoniumjodid (9,5 g, 0,02 M), hergestellt mittels Reaktion von n-Pentyljodid mit Triphenylphosphin, langsam unter Stickstoff Natriumamid (0,7 g Natrium (0,03 M) in flüssigem Ammoniak (130 ml)) zugesetzt. Das Gemisch wird 0,5 Stunden lang gerührt, und man lässt den Ammoniak verdampfen (2 h). Es wird Benzol (130 ml) zugegeben und das Gemisch unter Rückfluß und Stickstoff 0,5 Stunden lang gehalten. Sodann lässt man abkühlen und die überstehende Flüssigkeit, die das Phosphoran enthält, wird unter Stickstoff dekantiert.

Die Phosphoranlösung wird tropfenweise unter Stickstoff einer gerührten Lösung von Methyl-trans-carbonaldehyd (1,0 g, 0,0064 M) (erhalten durch Ozonolyse des Methylesters der (+)-trans-Chrysantheminsäure) in trockenem Benzol (15 ml) zugesetzt. Die Zugabe ist nach 10 Minuten abgeschlossen und die Lösung wird weitere 0,5 Stunden lang gerührt. Die Lösung wird verdampft, der Rückstand in Diäthyläther gelöst, die organische Lösung mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das Verdampfen führt zu einem farblosen Gemisch, das weiter mit Petroläther (60-80°) extrahiert wird, und das Verdampfen desselben führt zu einer farblosen Flüssigkeit mit einem Sp = 107-109°/5 mm, die Ausbeute (1,07 g, (80%), n_D = 1,4622) wird mittels KMR-Spektroskopie identifiziert als 2,2-Dimethyl-3-(hex-1-enyl)-cyclopropancarbonsäuremethylester.

(Verbindung C').

Beispiel 2

Das im Beispiel 1 beschriebene Verfahren wird wiederholt, wobei an die Stelle des n-Pentyljodides äquivalente Mengen an n-Propyljodid oder n-Butylbromid treten unter Ausbilden der erfindungsgemäßen Alkylester der Formel II mit einem Brechungsindex, wie angegeben:

Verbindung	R ₃	R ₂	R ₁	R	n _D
A'	C ₂ H ₅	H	H	CH ₃	1,4581
B'	n-C ₃ H ₇	H	H	CH ₃	1,4572

Bei der Verbindung A' ist der 3-But-1-enylsubstituent in der trans-Stellung bezüglich des Cyclopropanrings. Das (+)-cis-{1R,3S}-Isomer (in der freien Säureform) wird gemäß dem folgenden Verfahren hergestellt. (Sowohl bei der Verbindung A' als auch dessen cis-Isomer ist die Konfiguration um die äthylenische Doppelbindung in dem 3-Substituenten cis).

Es wird n-Propylidenphosphoran (hergestellt mittels Umsetzen des entsprechenden Phosphoniumjodids (7 g) mit Natriumamid (Natrium (0,7 g)/ flüssiger Ammoniak (150 ml))) in trockenem Benzol (100 ml) tropfenweise unter Rühren einer Lösung des inneren Hemiacylals der cis-3-Formyl-2,2-dimethylcyclopropancarbonsäure (0,7 g) (FR-PS 1 580 475) in Benzol (10 ml) unter Stickstoff zugesetzt. Das Benzol wird verdampft und der Rückstand in Methylenechlorid (75 ml) gelöst und mit Wasser und Natriumcarbonatlösung gewaschen. Das Ansäuern des Carbonatextraktes führt zu einer Säure, die mit Methylenchlorid extrahiert, getrocknet (Na₂SO₄) und eingeengt wird unter Ausbilden der (+)-cis-{1R,3S}-3-But-1-en-2,2-dimethylcyclopropancarbonsäure (0,7 g) (Verbindung A' cis).

Beispiel 3

Das im Beispiel 1 beschriebene Verfahren wird wiederholt, wobei an die Stelle des Methyl-trans-caronaldehydes eine äquivalente Menge an Äthyl-(\pm)-cis-trans-3-acetyl-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat und an die Stelle von n-Pentyljodid das Methyljodid, Äthyljodid, n-Propyljodid oder n-Butylbromid tritt unter Ausbilden der Alkylester nach Formel II, wie weiter unten angegeben, mit den entsprechenden Brechungsindices.

Verbindung	R ₃	R ₂	R ₁	R	n _D
F'	H	H	CH ₃	C ₂ H ₅	1,4469
G'	(1) CH ₃	H	CH ₃	C ₂ H ₅	1,4570
H'	(2) C ₂ H ₅	H	CH ₃	C ₂ H ₅	1,4570
I'	n-C ₃ H ₇	H	CH ₃	C ₂ H ₅	1,4573

(1), (2) Die Stereochemie dieser Ester um die Doppelbindung äß gegenüber dem Cyclopropanring ist (1) 40:60 und (2) 80:20 Z:E.

Beispiel 4

Es wird eine Suspension von Natriumhydrid in Öl (angenähert 0,0095 M NaH, 0,50 g) mit trockenem Diäthyläther (20 ml) unter Stickstoff gewaschen. Es wird trockenes Dimethylsulfoxid (DMSO) (3,5 ml) zugesetzt und das Gemisch wird auf 80° eine Zeitspanne von 0,5 Stunden erwärmt. Nach dem Abkühlen wird eine Aufschämmung von n-Butyltriphenylphosphoniumbromid (3,80 g, 0,0104 M) (hergestellt vermittels Umsetzung von n-Butylbromid mit Triphenylphosphin) in DMSO (9 ml) unter Rühren zugesetzt, und der restliche Teil der Aufschämmung wird mit Diäthyläther (10 ml) gewaschen. Das Gemisch wird 0,5 Stunden lang gerührt und Äthyl-3-acetyl-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat (1,0 g, 0,0054 M) zugegeben.

Das Gemisch wird 24 Stunden lang unter Stickstoff gründlich geschüttelt und gerührt. Es wird Eis zugesetzt und das Gemisch mit wässrigem Kaliumhydrogensulfat angesäuert. Nach der Diäthylätherextraktion wird die organische Lösung mit Wasser und sodann gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und das Einengen der getrockneten Lösung (Na_2SO_4) führt zu einem Feststoff, der mittels Extraktion mit Petroläther ($60-80^\circ$) und Einengen eine farblose Flüssigkeit mit einem $\text{Sp} = 112-188^\circ/20 \text{ mm}$, $0,52 \text{ g}$, (43%) $n_D = 1,4573$ ergibt. Diese Flüssigkeit wird mittels KMR-Spektroskopie identifiziert als die Verbindung der Formel II, wobei $R_3 = n\text{-C}_2\text{H}_5$, $R_2 = \text{H}$, $R_1 = \text{CH}_3$, und $R = \text{C}_2\text{H}_5$. (Verbindung I').

Beispiel 5

Das im Beispiel 4 beschriebene Verfahren wird wiederholt, wobei jedoch an die Stelle des n-Butylbromides eine äquivalente Gewichtsmenge an 2-Brombutan und an die Stelle des Äthyl-3-acetyl-2,2-dimethylcyclopropancarboxylates eine äquivalente Gewichtsmenge an Methyl-trans-caronaldehyd tritt unter Ausbilden der Verbindung der Formel II, wobei $R_3 = \text{C}_2\text{H}_5$, $R_2 = \text{CH}_3$, $R_1 = \text{H}$ und $R = \text{CH}_3$, $n_D = 1,4643$ (Verbindung E') ist.

Beispiel 6

Es wird Chlormethylentriphenylphosphoniumchlorid (2,1 g, 0,006 M) und trockenes Piperidin (0,51 g, 0,006 M) in trockenem Diäthyläther (15 ml) unter Stickstoff mit 8% neButyllithium in Hexan (4,8 ml, { 0,388 g, 0,006 M }) umgesetzt. Das Gemisch wird 1,5 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt und sodann wird tert.-Butyl-trans-caronaldehyd (1,27 g, 0,0064 M) in trockenem Benzol (5 ml) zugesetzt. Das Gemisch wird 3 Tage gerührt, die Lösung filtriert und der Rückstand mit trockenem Diäthyläther gewaschen. Das Filtrat wird mit 10% H_2SO_4 und Wasser gewaschen. Das Einengen des trockenen (Na_2SO_4) Lösungsmittels und anschließende Destillation führen zu einer farblosen Flüssigkeit mit einem

$\text{Sp} = 100^\circ/20 \text{ mm}$ (70%). Dieselbe wird mittels KMR-Spektroskopie als der Ester gemäß Formel II identifiziert, wobei $R_3 = \text{Cl}$, $R_2 = \text{H}$, $R_1 = \text{H}$ und $R = \text{tert.}-\text{C}_4\text{H}_9$, $n_D = 1,4670$ ist. Die Stereochemie um die Doppelbindung äß gegenüber dem Ring beläuft sich auf 20:80 Z:E.

Die Alkylester, deren Herstellung weiter oben in den Beispielen 1 bis 6 beschrieben ist, wird sodann in den entsprechenden 5-Benzyl-3-furylmethylester mittels der Verfahren nach den Beispielen 7 - 9 umgewandelt.

Beispiel 7

Es werden 0,2 Mole Natrium langsam zu einer Lösung aus 2 Molen 5-Benzyl-3-furylmethylalkohol in Toluol zugesetzt. Nach Beendigung der Umsetzung zwischen dem Natrium und dem Alkohol unter Ausbilden des Natriumalkoholats wird eine Lösung, die etwa 1 molaren Anteil des Alkylesters gemäß Formel II in Toluol enthält, zugesetzt, und das Gemisch wird unter Rückfluß erhitzt unter Abtrennen des sich bei der Transveresterungs-Umsetzung gebildeten Methanols oder Äthanols. Nachdem die Lösung abgekühlt ist, wird der 5-Benzyl-3-furylmethylester in einer Ausbeute von 50-70% - bezogen auf das Gewicht des Alkylesters - mittels Chromatographie an Tonerde, zurückgewonnen. Die Struktur der Ester stimmt mit der Formel II überein, wie dies durch KMR-Spektroskopie und Gas/Flüssigkeits-Chromatographie bestätigt wird.

Es werden die folgenden insektiziden Ester hergestellt/:

Verbindung	R ₃	R ₂	R ₁	n _D
A	C ₂ H ₅	H	H	1,5174 (trans-Isomer)
A cis	C ₂ H ₅	H	H	1,5347 ((+)-cis- {1R,3S}Isomer)
B	n-C ₃ H ₇	H	H	1,5177
C	n-C ₄ H ₉	H	H	1,5128
E	C ₂ H ₅	CH ₃	H	1,5090
F	H	H	CH ₃ ⁺	1,5157
G	CH ₃	H	CH ₃ ⁺	1,5206
H	C ₂ H ₅	H	CH ₃ ⁺	1,5180
I	n-C ₃ H ₇	H	CH ₃ ⁺	1,5118

Die Verbindungen A - I stellen alle Verbindungen der Formel II dar, wobei R = 5-Benzyl-3-furylmethyl.⁺ Diese Verbindungen stellen ein Gemisch aus (-)-cis-trans-Isomeren dar.

Die Verbindung A cis wird aus A' cis vermittels Umsetzen mit Thionylchlorid in Benzol hergestellt, um A' cis in das Säurechlorid umzuwandeln und sodann das Säurechlorid mit 5-Benzyl-3-furylmethylalkohol in Benzol in Gegenwart von Pyridin umzusetzen.

Beispiel 8

Es wird Methyl-2,2-dimethyl-3-(but-1-enyl)-cyclopropan-carboxylat (hergestellt wie im Beispiel 2 angegeben), (2,8 g) mit 1,8 g NaOH in 70 ml Methanol 1 Stunde am Rückfluß gehalten. Das Reaktionsgemisch wird sodann mit Wasser verdünnt, angesäuert und mit Diäthyläther extrahiert. Man erhält 2,01 g 2,2-Dimethyl-3-(but-1-enyl)-cyclopropan-carbonsäure, n_D = 1,4719. Die Säure wird sodann in das entsprechende Säurechlorid vermittels Umsetzen mit Thionyl-

chlorid umgewandelt und das Säurechlorid sodann vermittels Umsetzen in Benzol mit einer äquimolaren Menge (\pm) -Allethronol, $(+)$ -Pyrethrolon, 3-Benzylbenzylalkohol oder 3-Phenoxybenzylalkohol in Gegenwart einer äquimolaren Menge Pyridin verestert. Das Umsetzungsgemisch wird sodann an neutraler Tonerde chromatographiert und das Lösungsmittel unter Erzielen des angestrebten Esters eingeengt. Es werden die folgenden insektiziden Ester hergestellt:

Verbindung	R_3	R_2	R_1	R	n_D
Q	C_2H_5	H	H	(\pm) -Allethronyl	1,5009
R	C^2H_5	H	H	$(+)$ -Pyrethronyl	1,5159
S	C_2H_5	H	H	3-Benzylbenzyl	1,5488
T	C_2H_5	H	H	3-Phenoxybenzyl	1,5439.

Beispiel 9

Es wird ein Gemisch aus tertiärem Butylester - wie im Beispiel 6 beschrieben - (410 mg), Toluol-4-sulfonsäure (47,5 mg) und trockenem Benzol (15 ml) 2 Stunden am Rückfluß gehalten und abgekühlt unter Ausbilden einer Lösung der entsprechenden Carbonsäure. Es werden sodann Pyridin (163 mg) und Thionylchlorid (213 mg) zugesetzt und man läßt das Gemisch 2 Stunden stehen unter Erzielen des Säurechlorids. Es wird ein Gemisch aus praktisch äquimolaren Anteilen des Säurechlorids, 5-Benzyl-3-furylmethylalkohol und Pyridin in trockenem Benzol hergestellt. Man läßt das Gemisch abkühlen und über Nacht bei Raumtemperatur stehen. Das Gemisch wird sodann durch eine Säule neutraler Tonerde gegossen und mit Benzol eluiert. Man erhält eine Verbindung der Formel III, wobei $R_3 = Cl$, $R_2 = H$, $R_1 = H$ und $R = 5$ -Benzyl-3-furylmethyl. Dieser Ester, der als Ester K bezeichnet wird, weist einen $n_D = 1,5418$ auf.

Beispiel 10

Es wird Triphenylphosphin (13 g) in trockenem Benzol (60 ml) gelöst und es wird tropfenweise Äthylbromacetat (8,3 g) zugesetzt. Die Lösung wird 2 Tage auf 70°C erhitzt und sodann abgekühlt und filtriert. Der Rückstand wird mit Benzol gewaschen und getrocknet. Man erhält 16 g des (Äethoxycarbonylmethyl)-triphenylphosphoniumbromids. Das Phosphoniumsalz (10 g) wird in Wasser (250 ml) gelöst und tropfenweise 5%iges wässriges Natriumhydroxid unter Rühren zugesetzt, bis die Lösung gegenüber Lackmus alkalisch wird. Der sich ergebende Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die Kristallisation aus Äthylacetat/Petroläther führt zu (Äethoxycarbonylmethylen)-triphenylphosphoran in Form eines farblosen Feststoffes in einer Ausbeute von etwa 80%.

Das Phosphoran (3,2 g, 0,0092 M) in trockenem Dichlormethan (30 ml) wird zu tert.-Butyl-trans-caronaldehyd (1,5 g, 0,0076 M) (aus der Ozonolyse der tert.-Butyl-(+)-trans-chrysantheminsäure) in Dichlormethan (30 ml) unter Rühren und unter Stickstoff zugesetzt. Das Rühren wird 2,5 Tage bei Raumtemperatur fortgesetzt. Die Lösung wird eingeengt und der Rückstand mit Petroläther (80-80°) extrahiert. Man erhält nach dem Einengen und Destillieren eine farblose Flüssigkeit mit einem $Sp = 112^{\circ}/0,7$ mm, 1,60 g (79%), $n_D 1,4666$, die mittels KMR-Spektroskopie und Gas/Flüssigkeits-Chromatographie als eine Verbindung der Formel II identifiziert wird, wobei $R_2 = \text{Carboäethoxy}$, $R_3 = H$ und $R = \text{tert.-Butyl}$. (Verbindung P19/B').

Beispiel 11

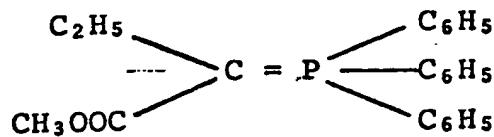
Das im Beispiel 10 beschriebene Verfahren wird wiederholt, wobei an die Stelle des Bromessigsäureäthylesters eine äquivalente Gewichtsmenge an Bromessigsäuremethylester und Bromessigsäurepropylester tritt. Es werden alle erforderlichen Änderungen bezüglich der Umsetzungszeit und Temperatur während der Phosphoranbildung getroffen, um zu Verbindungen der Formel II zu gelangen, wobei $R_3 = H$, $R = \text{tert.}-\text{Butyl}$ und $R_2 = \text{Carbomethoxy}$ oder $\text{Carbo-}n\text{-propoxy}$, $n_D = 1,4677$ und $1,4723$ (Verbindungen P19/A' bzw. P19/C').

Beispiel 12

Das im Beispiel 10 beschriebene Verfahren wird wiederholt, wobei an die Stelle des Bromessigsäureäthylesters eine äquivalente Gewichtsmenge an α -Brompropionsäureäthylester und Propylester tritt. Es werden Ester der Formel II erhalten, wobei $R_3 = \text{Methyl}$, $R = \text{tert.}-\text{Butyl}$ und $R_2 = \text{Carboäthoxy}$ und $\text{Carbo-}n\text{-propoxy}$, $n_D = 1,4658$ und $1,4712$ (Verbindungen P19/D' bzw. P19/E').

Beispiel 13

Es wird n -Propyltriphenylphosphoniumjodid mittels der im Beispiel 10 beschriebenen Verfahrensweise hergestellt, wobei Äthylbromacetat durch n -Propyljodid ersetzt wird. Das Phosphoniumjodid (9,5 g) wird sodann unter Stickstoff mit NaNH_2 umgesetzt. Man erhält aus 0,5 g Na in 100 ml flüssiges NH_3 und man lässt dasselbe 2 Stunden eindampfen. Es wird sodann Benzol (120 ml) zugesetzt, das Gemisch 15 Minuten am Rückfluß gehalten und 1,08 g Methylchloroformat in 50 ml trockenem Benzol tropfenweise zugesetzt. Das Gemisch wird weitere 10 Minuten am Rückfluß gehalten und sodann abgekühlt, filtriert und das Benzol entfernt. Es verbleibt ein Phosphoran der Formel:



als Rückstand.

Das Phosphoran wird sodann mit tert.-Butylcaronaldehyd in Dichlormethan - wie im Beispiel 10 beschrieben - zur Umsetzung gebracht unter Erzielen einer Verbindung mit einem $\text{Sp} = 130^\circ/3 \text{ mm}$, $n_D = 1,4714$, die gemäß Beispiel 10 als eine Verbindung der Formel II identifiziert wird, wobei $R_2 = \text{COOCH}_3$, $R_3 = \text{C}_2\text{H}_5$, $R_1 = \text{H}$ und $R = \text{tert.-Butyl}$. Verbindung P19/F¹).

Das obige Verfahren wird ebenfalls wiederholt, wobei das Methylchlorformat durch Äthyl und n-Propylchlorformat ersetzt wird, wobei die folgenden Verbindungen der Formel II erhalten werden.

R_3	R_2	R_1	R	Sp	n_D
P19/G ¹	COOC_2H_5	C_2H_5	H	tert.-Butyl $114-116^\circ/$ 1 mm	1,4682
P19/H ¹	$\text{COOn-C}_3\text{H}_7$	C_2H_5	H	tert.-Butyl $120^\circ/1\text{mm}$	1,4683.

Beispiel 14

Die Verbindung der Formel II, wobei $R_2 = \text{n-Propoxycarbonyl}$, $R_3 = \text{CH}_3$ und $R = \text{tert.-Butyl}$ (0,393 g) - wie im Beispiel 12 beschrieben - wird 2 Stunden mit Toluol-4-sulfonsäure (47,2mg) in Benzol (11,5 ml) am Rückfluß gehalten. Die Lösung wird abgekühlt und die sich ergebende Säure ($R_2 = \text{n-Propoxycarbonyl}$, $R_3 = \text{CH}_3$, $R = \text{H}$) auskristallisiert. Es werden trockenes Pyridin (0,127 g, 131 μl) und Thionylchlorid (0,158 g, 96 μl) zugesetzt und man läßt das Gemisch 2 Stunden bei etwa 20° stehen, wobei das entsprechende Säurechlorid ausgebildet wird.

Es wird eine Lösung aus 5-Benzyl-3-furylmethylalkohol (275 mg) und Pyridin (0,105 g, 108 μ l) in Benzol (8 ml) zugesetzt. Man lässt die Lösung über Nacht stehen. Die sich ergebende Lösung wird durch eine Säule neutraler Tonerde geführt und sodann eingeengt unter Erzielen von 550 mg einer Verbindung der Formel II, wobei $R_2 = n$ -Propoxycarbonyl, $R_3 = CH_3$ und $R = 5$ -Benzyl-3-furylmethyl, $n_D = 1,5125$. (Verbindung P19/E). Die Struktur des Esters, die in Übereinstimmung mit der Formel II steht, wird durch KMR-Spektroskopie und Gas/Flüssigkeits-Chromatographie bestätigt.

Die folgenden Ester werden mittels ähnlicher Verfahrensweisen hergestellt.

Verbindung	R_3	R_2	n_D
P19/A	H	COOCH ₃	1,5262
P19/B	H	COOC ₂ H ₅	1,5298
P19/C	H	COOn-C ₃ H ₇	1,5278
P19/D	CH ₃	COOC ₂ H ₅	1,5235
P19/E	CH ₃	COOn-C ₃ H ₇	1,5125
P19/F	C ₂ H ₅	COOCH ₃	1,5228
P19/G	C ₂ H ₅	COOC ₂ H ₅	1,5193
P19/H	C ₂ H ₅	COOn-C ₃ H ₇	1,5190

Die Verbindungen P19/A bis P19/H stellen alle Verbindungen der Formel II dar, wobei $R = 5$ -Benzyl-3-furylmethyl.

Beispiel 15

Es werden tert.-Butyl-trans-caronaldehyd (1,0 g) (erhalten durch Ozonolyse des tertl-Butylesters der (+)-trans-Chrysantheminsäure) und Triphenylphosphin (2,65 g) - gelöst in trockenem Tetrachlorkohlenstoff (10 ml) werden bei 60° unter Röhren 7 Stunden lang unter Stickstoff erhitzt. Das Umsetzungsgemisch wird unter verringertem Druck eingeengt und der Rückstand mit Diäthyläther (= 30 ml) extrahiert.

Der organische Extrakt wird mit Wasser gewaschen, getrocknet (über Na_2SO_4) und eingeengt. Der Rückstand wird mit Petroläther ($40-60^\circ$) extrahiert und die Lösung eingeengt und destilliert. Man erhält ein Rohprodukt (0,77 g) ($\text{Sp} = 100^\circ/1 \text{ mm}$), das durch Kristallisation gereinigt wird und zu tert.-Butyl-(+)-trans-{1R,3R}-2,2-dimethyl-3-(2,2-dichlorvinyl)-cyclopropancarboxylat, $\text{Fp} = 52-53^\circ$ (Verbindung P21/A').

Beispiel 16

Es wird Triphenylphosphin (1,32 g) zu einer gut gerührten Lösung aus Tetrabromkohlenstoff (0,84 g) in trockenem Dichlormethan (15 ml) zugesetzt. Es wird tert.-Butyl-(+)-trans-caronaldehyd (0,5 g) zugesetzt und die Lösung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Aufarbeiten in der im Beispiel 15 beschriebenen Weise, wird das Rohprodukt destilliert und führt zu zwei Fraktionen (1) $\text{Sp} = 83-90^\circ/0,7 \text{ mm}$ (0,15 g) $n_D = 1,4749$, (2) $\text{Sp} = 90-107^\circ/0,7 \text{ mm}$ (0,24 g), $n_D = 1,4910$. Die zweite Fraktion weist (glc) $\approx 95\%$ des angestrebten tert.-Butyl-(+)-trans-{1R,3R}-2,2-dimethyl-3-(2,2-dibromvinyl)-cyclopropancarboxylates (Verbindung P21/B') auf.

Beispiel 17

Der tert.-Butylester (280 mg) - wie im Beispiel 15 beschrieben - wird am Rückfluß mit Toluol-4-sulfinsäure (55 mg) in trockenem Benzol (10 ml) 1,5 Stunden erhitzt und sodann unter Erzielen einer Lösung der entsprechenden Säure abgekühlt. Es werden Pyridin (108,5 mg) und Thionylchlorid (126 mg) zugesetzt und man läßt das Gemisch 2 Stunden bei Raumtemperatur stehen. Es wird eine Lösung aus Pyridin (83,5 mg) und 5-Benzyl-3-furylmethylalkohol (219 mg) in trockenem Benzol (5 ml) zugesetzt und man läßt das Gemisch über Nacht stehen. Nach der Chromatographie an neutraler Tonerde wird die Lösung eingeengt. Man erhält 296 mg einer

(+)-trans-{1R,3R}Verbindung der Formel II, wobei $R_3 = Cl$, $R_2 = Cl$, $R_1 = H$ und $R = 5$ -Benzyl-3-furylmethyl. Dieser als Ester P21/A bezeichnete Ester besitzt einen $n_D = 1,5403$.

Das obige Verfahren wird mit dem Ester P21/B' - wie im Beispiel 16 beschrieben wiederholt, unter Erhalten des (+)-trans-{1R,3R} Esters P21/B, wobei $R_2 = R_3 = Br$, $R' = H$, $R = 5$ -Benzyl-3-furylmethyl, $n_D = 1,5462$.

Beispiel 18

Die Umwandlung der Säure in das Säurechlorid und anschließende Veresterung unter Anwenden des 5-Benzyl-3-furylmethylalkohols - wie im Beispiel 17 beschrieben - wird wiederholt, wobei die (+)-trans-Säure durch weitere Isomere der Säure ersetzt wird und bei bestimmten Versuchen wird 3-Phenoxybenzyl oder 3-Benzylbenzylalkohol oder (\pm) -Allethrolon oder (+)-Pyrethrolon als der Alkohol angewandt. Man erhält so die folgenden Ester der Formel II.

Verbindung	R_3	R_2	R_1	Konfiguration	F_p^\oplus	n_D
P21C	Cl	Cl	H	(\pm) -trans	61	1,5518
P21D	Cl	Cl	H	(\pm) -cis	43	1,5485
P21E	Cl	Cl	H	(\pm) -cis-trans	48,58	1,5445
P21F	Cl	Cl	H	(\pm) -trans		1,5607
P21G	Cl	Cl	H	(\pm) -cis		1,5654
P21H	Cl	Cl	H	(\pm) -cis-trans		1,5694
P21I	Cl	Cl	H	(\pm) -trans		1,5633
P21J	Cl	Cl	H	(\pm) -cis		1,5654
P21K	Cl	Cl	H	(\pm) -cis-trans		1,5701
P21L	Cl	Cl	H	(\pm) -trans		1,5136
P21M	Cl	Cl	H	(\pm) -trans		1,5324

Bei den Verbindungen C, D und E ist $R = 5$ -Benzyl-3-furylmethyl, bei den Verbindungen F, G und H ist $R = 3$ -Phenoxybenzyl, bei den Verbindungen I, J und K ist $R = 3$ -Benzyl-

benzyl, bei der Verbindung L ist R = (±)-Allethronyl und bei der Verbindung M ist R = (+)-Pyrethronyl.

Die Ausgangssäure wird mittels einer Variante der herkömmlichen Chrysantheminsäuresynthese unter Anwenden von Äthyl-diazoacetat hergestellt, wobei in diesem Falle 1,1-Dichlor-4-methyl-1,3-pentadien mit Äthyldiazoacetat in Gegenwart eines Kupferkatalysators umgesetzt wird und das sich ergebende Äthyl-(±)-cis-trans-2,2-dimethyl-3-(2,2-dichlorvinyl)-cyclopropancarboxylat zu der freien Säure hydrolysiert wird.

Die cis- und trans-Isomeren können voneinander mittels selektiver Kristallisation aus n-Hexan, in dem das cis-Isomer löslicher ist, getrennt werden. Das isomere Gemisch wird in Hexan bei Raumtemperatur gelöst und auf 0 oder -20°C abgekühlt, wobei ein trans-Isomer ausfällt. Der Niederschlag wird aufgefangen, mit einem kleinen Hexanvolumen bei Raumtemperatur gewaschen und der Rückstand erneut aus Hexan bei 0 oder -20°C umkristallisiert. Man erhält das trans-Isomer als Rückstand. Das cis-Isomer wird aus der Hexanlösung zurückgewonnen.

Beispiel 19

a) 5-Benzyl-3-furylaldehyd

Es wird Chromtrioxid (3,00 g) zu einer gerührten Lösung aus Pyridin (4,75 g) in trockenem Methylenchlorid (75 ml) zugesetzt und das Rühren wird 15 Minuten fortgesetzt. Es wird 5-Benzyl-3-furylmethylalkohol (0,94 g) zugesetzt und das Gemisch 15 Minuten geführt. Das Gemisch wird filtriert und der Rückstand mit Äther (100 ml) gewaschen. Das Filtrat und die Waschwässer werden vereinigt und mit einer 5%igen Natriumhydroxidlösung (3 x 50 ml), 2,5 N Salzsäure (50 ml) und 5%iger Natriumcarbonatlösung (50 ml) gewaschen und getrocknet. (Na₂SO₄). Ausbeute = (0,53 g), Sp = 116°/0,8 mm Hg, n_D = 1,5652.

b) (\pm)- α -Cyano-5-benzyl-3-furylmethylalkohol

Das Aldehyd (1) (0,53 g) wird zu einer Lösung aus Kaliumcyanid (0,3 g) in Wasser (3 ml) zugesetzt und zwecks Erzielen eines Lösens wird Dioxan (5 ml) zugesetzt. Die Lösung wird 10 Minuten bei 15°C gerührt und während dieser Zeitspanne wird 40%ige Schwefelsäure (1 ml) tropfenweise zugesetzt. Das Rühren wird weitere 10 Minuten fortgesetzt. Das Gemisch wird mit Tetrachlorkohlenstoff (50 ml) extrahiert und getrocknet (Na_2SO_4).

Das Einengen führt zu einem Produkt (0,53 g), $n_D = 1,5377$. (Die Struktur wird mittels KMR bestätigt).

c) (\pm)- α -Cyano-5-benzyl-3-furylmethyl-(\pm)-cis-trans-3-(2',2'-dichlorvinyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat (Verbindung P21/N).

Es wird ein Gemisch aus Alkohol (265 mg) - hergestellt wie weiter oben beschrieben - und 80 mg Pyridin in 10 ml trockenem Benzol zu 227 mg eines (\pm)-cis-trans-3-(2,2-Dichlorvinyl-2,2-dimethylcyclopropancarbonsäurechlorids in 10 ml trockenem Benzol zugesetzt. Das sich ergebende Gemisch wird über Nacht stehengelassen und sodann an einer Säule neutraler Tonerde chromatographiert. Das Verdampfen des Lösungsmittels führt zu 0,31 g der Verbindung P21/N, $n_D = 1,5428$. (Struktur bestätigt durch KMR).

Beispiel 20a) 3-Phenoxybenzaldehyd

Es wird Chromtrioxid (3,00 g) zu einer gerührten Lösung aus Pyridin (4,75 g) in trockenem Methylenchlorid (75 ml) zugesetzt und das Rühren wird weitere 15 Minuten fortgesetzt. Sodann wird 3-Phenoxybenzylalkohol (1,9 g) in Methylenchlorid (5 ml) zugesetzt und das Gemisch weitere 15 Minuten lang gerührt, dekantiert und der Rückstand mit Diäthyläther (100 ml) gewaschen. Das Filtrat wird mit 5%iger Natriumhydroxidlösung

(3 x 50 ml), 2,5 NHCl (50 ml) und 5%iger Natriumcarbonatlösung (50 ml) und über Na_2SO_4 getrocknet. Man erhält 3-Phenoxybenzaldehyd.

Ausbeute (0,80 g), $\text{Sp} = 126^\circ/0,8$ mm Hg, $n_D = 1,5984$.

b) (\pm) - $(\alpha$ -Cyano)-3-phenoxybenzylalkohol

3-Phenoxybenzaldehyd (0,8 g) wird zu einer Lösung aus Kaliu~~m~~cyanid (0,3 g) in Wasser (1 ml) bei 15° zugesetzt. Innerhalb einer Zeitspanne von 10 Minuten wird langsam 40%ige Schwefelsäure (1 ml) tropfenweise zugesetzt, das Röhren wird weitere 15 Minuten fortgesetzt. Das Gemisch wird mit Tetrachlorkohlenstoff (40 ml) extrahiert, getrocknet (Na_2SO_4) und eingeengt. Man erhält 0,64 g (\pm) - α -Cyano-(3-phenoxy)-benzylalkohol. $n_D = 1,5832$ (Struktur bestätigt durch KMR).

c) Dieser oben beschriebene α -Cyanoalkohol (247 mg), Pyridin (79 mg) und (\pm) -cis/trans-2,2-dimethyl-3-(2,2-dichlorvinyl)-cyclopropancarbonsäurechlorid (227 mg) werden bei 20°C umgesetzt, und zwar in einer Benzollösung (20 ml) 18 Stunden alng. Nach Chromatographie an neutraler Tonerde und Einengen des Lösungsmittels erhält man (\pm) - α -Cyano-3-phenoxybenzyl- (\pm) -cis-trans-3-(2,2-dichlorvinyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat (Verbindung P21/P) (260 mg), $n_D = 1,5561$ (Struktur bestätigt durch KMR).

Beispiel 21

a) 3-Benzylbenzaldehyd

Benzylbenzylalkohol (1 g) wird unter Anwenden des im Beispiel 20a beschriebenen Chromtrioxid/Pyridin-Komplexes oxidiert. Man erhält das Aldehyd (0,67 g), $\text{Sp} = 124^\circ/0,2$ mm, $n_D^{20} = 1,6010$.

b) (\pm) - $(\alpha$ -Cyano)-3-benzylbenzylalkohol

Der hergestellte Aldehyd (0,67 g) tritt in die im Beispiel 20b) beschriebenen Umsetzungen ein unter Ausbilden des erforderlichen Cyanohydrins (0,41 g), $n_D^{20} = 1,5703$.

(+)-(α-Cyano)-3-benzylbenzyl-(+)-cis-trans-(2,2-dichlorvinyl)-
-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat

(Verbindung P21/Q) mit $n_D = 1,5462$ wird aus dem Alkohol aus b) und dem Säurechlorid im Anschluß an das Verfahren gemäß Beispiel 20c) hergestellt.

Beispiel 22

a) 3'-Phenoxybenzyl-3-formyl-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat

3-Phenoxybenzyl-(+)-trans-chrysanthemat (2,0 g) in Methanol (500 ml) bei -70°C wird einem Ozonstrom 30 Minuten lang ausgesetzt. Es wird Stickstoff durch die Lösung geführt und Dimethylsulfid (1,5 g) zugesetzt. Man läßt sich auf Raumtemperatur erwärmen und röhrt über Nacht. Das Lösungsmittel wird abgedampft und es wird Aceton (30 ml) und 30%ige Essigsäure (20 ml) zugesetzt. Man läßt die Lösung 30 Minuten bei 80°C stehen. Dieselbe wird in Wasser (200 ml) gegossen und mit Äther (200 ml) extrahiert. Nach Waschen der Natriumcarbonatlösung wird die organische Lösung getrocknet (Na_2SO_4) und eingeengt. Man erhält das oben genannte Aldehyd. Ausbeute (1,69 g), $n_D^{20} = 1,5558$.

b) Das Verfahren nach Beispiel 15 wird wiederholt unter Anwenden von 3'-Phenoxybenzyl-3-formyl-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat anstelle von tert.-Butylcaronaldehyd unter Ausbilden der Verbindung P21F (siehe Beispiel 18).

Beispiel 23

Es wird Triphenylphosphin (13 g) in trockenem Benzol (60 ml) gelöst und tropfenweise Methylbromacetat (8,3 g) zugesetzt. Die Lösung wird auf 70°C 2 Tagelang erhitzt und sodann abgekühlt und filtriert. Der Rückstand wird mit Benzol gewaschen und getrocknet unter Erzielen von etwa 16 g des (Methoxycarbonylmethyl)triphenylphosphoniumbromides. Das Phosphoniumsalz (10 g) wird in Wasser (250 ml) gelöst und tropfenweise 5%iges wässriges Natriumhydroxid unter Rühren zugesetzt, bis die

Lösung gegenüber Lackmus alkalisch wird. Der sich ergebende Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die Kristallisation aus Äthylacetat/Petroläther führt zu (Methoxycarbonylmethylen)triphenylphosphoran in Form eines farblosen Feststoffes in einer Ausbeute von etwa 80%.

(Methoxycarbonylmethyl)triphenylphosphoran (3,34 g) in Methylenchlorid (70 ml) wird auf -70°C abgekühlt und Triäthylamin (1,01 g) unter Röhren zugesetzt, sodann wird Chlor (0,77 g) in CCl_4 (11 ml) zugegeben. Das Röhren wird 30 Minuten bei dieser Temperatur fortgesetzt, sowie eine weitere Stunde, während derer das Umsetzungsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt wird. Das Umsetzungsgemisch wird mit Wasser (3 x 50 ml) gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und eingeengt. Man erhält 2,8 g chloriniertes Phosphoran/ $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{Cl})\text{COOMe}$.

Es wird ein Gemisch aus tert.-Butyl-trans-caronaldehyd (aus der Ozonolyse des tert.-Butylesters der (+)-trans-Chrysanthminsäure) (0,7 g) und des chlorinierten Phosphorans (1,3 g) in 10 ml trockenem Benzol 1 Stunde am Rückfluß gehalten. Nach Destillation des Benzols wird das erhaltene Produkt unter verringertem Druck destilliert unter Erzeielen des tert.-Butyl-2,2-dimethyl-3-(2-chlor-2-carbomethoxyvinyl)-cyclopropyl-carboxylates, $\text{Sp} = 110^\circ\text{C}/0,4 \text{ mm}$, $n_D^{20} = 1,4749$ (Ausbeute 0,65 g).

Diese Verbindung wird als Verbindung P 24A' bezeichnet.

Beispiel 24

Es wird das im Beispiel 23 beschriebene Verfahren wiederholt, wobei an die Stelle des Methylbromacetäts Äthylbromacetat oder Propylbromacetat tritt und an die Stelle von Methylbromacetat Äthylbromacetat und das Chlor durch Brom bei der Halogenierung der Phosphoranstufe tritt. Die folgenden Verbindungen der Formel II werden erhalten.

Verbindung	R	R ₂	R ₃	Sp	n _D ²⁰
P 24B'	tert.-Butyl	COOC ₂ H ₅	Cl	110-112°/0,4 mm	1,4883
P 24C'	tert.-Butyl	COOn-C ₃ H ₇ Cl		160-180°/0,8 mm	1,4688
P 24D'	tert.-Butyl	COOC ² H ₅	Br	120-124°/0,04 mm	1,4830

Beispiel 25

Es wird ein Gemisch der Verbindung P24A' des Beispiels 23 (320 mg) und Toluol-4-sulfonsäure (50 mg) in trockenem Benzol (10 ml) etwa 2 Stunden am Rückfluß gehalten und sodann abgekühlt. 2,2-Dimethyl-3-(2-chlor-2-carbomethoxyvinyl)-cyclopropancarbonsäure wird in der Lösung mittels KMR identifiziert. Es werden Pyridin (111 mg, 114 Mikroliter) und Thionylchlorid (132 mg, 80 Mikroliter) zu der Lösung aus Carbonsäure zugesetzt und das Gemisch wird 3 Stunden bei Raumtemperatur belassen. 2,2-Dimethyl-3-(2-chlor-2-carbomethoxyvinyl)-cyclopropancarbonsäurechlorid wird in der Lösung mittels KMR identifiziert. Eine Lösung aus 5-Benzyl-3-furylmethylalkohol (210 mg) und Pyridin (88 mg, 90 Mikroliter) in trockenem Benzol (5 ml) wird zugesetzt und das Gemisch über Nacht bei Raumtemperatur stehengelassen. Die Lösung wird sodann durch eine Säule neutraler Tonerde geführt und mit Benzol eluiert. Man erhält 200 mg des 5-Benzyl-3-furylmethylesters der 2,2-Dimethyl-3-(2-chlor-2-carbomethoxyvinyl)-cyclopropancarbonsäure, n_D²⁰ = 1,5398. Diese Verbindung wird als Verbindung P24A bezeichnet.

Beispiel 26

Das Verfahren nach Beispiel 25 wird wiederholt, unter Anwendung der Verbindungen P24B', P24C' und P24D' des Beispiels 24. Es werden die folgenden Verbindungen der Formel II erhalten.

Verbindung	R ₂	R ₃	n _D ²⁰
P 24B	COOC ₂ H ₅	Cl	1,5404
P24C	COOn-C ₃ H ₇	Cl	1,5332
P 24D	COOC ₂ H ₅	Br	1,5366

Die obigen drei Verbindungen stellen Verbindungen der Formel II dar, wobei R 5-Benzyl-3-furylmethyl ist.

Die folgenden Zusammensetzungen dienen der Erläuterung, wie die erfindungsgemäßen insektiziden Verbindungen bei Insekten oder dort angewandt werden können, wo ein Insektenangriff zu befürchten ist.

Zusammensetzung 1

Flüssigkeitsspray auf Ölgrundlage für Hausinsekten

aktive Verbindung	0,015% Gew./Vol.
25% Pyrethrumextrakt	0,25 %
Piperonylbutoxid	0,5 %
Antioxidanz	0,1 %
geruchloses Leichtöl-Lösungsmittel, z.B. Xylol, aufgefüllt auf	100 Volumina

Zusammensetzung 2

Flüssigkeitsspray-Konzentrat auf Wassergrundlage zur Mücken-eindämmung

aktive Verbindung	0,25% Gew./Vol.
Piperonylbutoxid	1,0 %
nichtionisches Emulgiermittel	0,25%
Antioxidanz	0,1 %
Wasser, aufgefüllt auf	100 Volumina

Dieses Konzentrat sollte auf 1:80 Vol./Vol. mit Wasser vor dem Sprühen verdünnt werden.

Zusammensetzung 3

Aerosol

aktive Verbindung	0,05% Gew./Gew.
25% Pyrethrum-Extrakt	0,8 %
Piperonylbutoxid	1,5 %

309881/1196

- 44 -

geruchloses Erdöldestillat (Sp = 200-265°)	17,338%
Treibmittel, z.B. ein Gemisch aus gleichen Mengen Trichlormonofluormethan und Dichlormdifluormethan	80,0%
Parfum	0,2%
Antioxidanz	0,1%

Zusammensetzung 4

<u>Mückenöl</u>	
aktive Verbindung	0,25% Gew./Gew.
Tabu-Puder (auch bekannt als Pyrethrum-Mark)	30,0%
Füllmittel, z.B. Holzmehl, pulverisierte Blätter oder Nußschalen	68,75%
Brilliant-Grün	0,5%
p-Nitrophenol	0,5%

Zusammensetzung 5

<u>Emulgierbares Konzentrat</u>	
aktive Verbindung	1,5% Gew./Gew.
nichtionisches Emulgiermittel	25,0%
Xylol	73,4%
Antioxidanz	0,1%

Dieses Konzentrat sollte vor der Anwendung auf einen Wert von 30 ml zu 4 1/2 Liter Wasser verdünnt werden.

Zusammensetzung 6

<u>Herkömmlicher Puder für Haushalt, Garten, Lebensmittel-oder Getreideaufbewahrung</u>	
aktive Verbindung	0,05% Gew./Gew.
Tropital (das synergistische Piperonyl-bis-2-{2'-n-butoxyäthoxy}äthylacetal)	0,25%
Antioxidanz, z.B. Butylhydroxytoluol oder Butylhydroxyanisol	0,03%
Füllmittel	99,67%

- 45 -

Die insektizide Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Ester wurde gegen Hausfliegen und Senfkäfer unter Anwenden der folgenden Arbeitsweisen überprüft:

Hausfliegen (Musca domestica)

Es werden weibliche Fliegen am Brustkorb mit einem 1 Mikroliter Tropfen des Insektizids, das in Aceton gelöst wird, behandelt. Zwei Gruppen von 15 Fliegen werden jeweils pro Dosisrate benutzt und es werden 6 Dosisraten pro Verbindung angewandt, wie sie zum Test vorgesehen sind. Nach der Behandlung werden die Fliegen bei einer Temperatur von $20^{\circ}\text{C} + 1^{\circ}$ gehalten und die Todesrate wird nach 24 und 48 Stunden nach der Behandlung geprüft. Die LD_{50} Werte werden pro Fliege in Mikrogramm berechnet und die Toxizitäten werden anhand der umgekehrt proportionalen Werte der LD_{50} berechnet. (Siehe Sawicki et al, Bulletin of the World Health Organisation, 35, 893, (1966) und Sawicki et al. Entomologia and Exp. Appl. 10, 253 (1967)).

Senfkäfer (Phaedon cochleariae Fab)

Acetonlösungen der Testverbindung werden ventral bei erwachsenen Senfkäfern unter Anwenden einer Vorrichtung zum Verabreichen von Mikrotropfen appliziert. Die behandelten Insekten werden 48 Stunden gehalten und nach dieser Zeitspanne wird die Todesrate geprüft. Es werden zwei Gruppen von 40 bis 50 Senfkäfern pro Dosisrate benutzt und es werden für jede Verbindung 3 bis 4 Dosisraten angewandt. Es wurden wiederum die LD_{50} Werte berechnet, sowie die relativen Toxizitäten anhand der umgekehrt proportionalen Werte der LD_{50} (siehe Elliott et al, J. Sci. Food Agric. 20, 561, (1969)).

Die relativen Toxizitäten werden mittels Vergleich mit 6-Benzyl-3-furylmethyl-(+)-trans-chrysanthemat berechnet, der einer der wesentlich toxischen Chrysanthematester für Hausfliegen und Senfkäfer ist, dessen Toxizität etwa das

- 46 -

24-Fache derjenigen des Allelthrins bei Hausfliegen und das
65-Fache des Allelthrins bei Senfkäfern beträgt.

Es werden die folgenden relativen Toxizitäten erhalten:

Relative Toxizität

Verbindung	Hausfliege	Senfkäfer
5-Benzyl-3-furylmethyl	1000	1000
(+)-trans-Chrysanthemat		
Pyrethrin I	12	1600
Bioallelthrin	60	20
A	1700	2000
B	630	890
C	270	420
E	470	670
F	21	-
G	18	-
H	< 7	10
I	< 7	< 10
K	1300	1600
Q	60	69
R	30	300
S	120	170
T	240	300
P 19A	91	100
P 19B	67	320
P 19C	24	40
P 19D	290	440
P 19E	290	500
P 19F	130	360
P 19G	300	500
P 19 H	20	50
P 21A	2500	2700
P 21B	1100	1900

309881/1196

<u>Verbindung</u>	<u>Hausfliegen</u>	<u>Senfkäfer</u>
P 21C	1000	2200
P 21D	1200	1700
P 21E	700	1800
P 21F	400	790
P 21G	680	780
P 21H	660	740
P 21I	170	420
P 21J	360	350
P 21K	340	350
P 21L	72	73
P 21M	19	370
P 21N	100	2000
P 21P	1300	wenigst. 5000
P 24A	82	310
P 24B	150	310
P 24C	23	120
P 24D	450	290

Die Toxizität bei Säugetieren bestimmter erfundungsgemäßer Ester wird bei Ratten mit den folgenden Ergebnissen bestimmt:

<u>Verbindung</u>	<u>LD₅₀ (mg/kg) bei Ratten</u>	
	<u>oral</u>	<u>intravenös</u>
Pyrethrin I	260-420	2-5
5-Benzyl-3-furylmethyl- (+)-trans-chrysanthemat	8000	340
A	800-1000	120
P21E	40	5
P21C	> 400	26-33

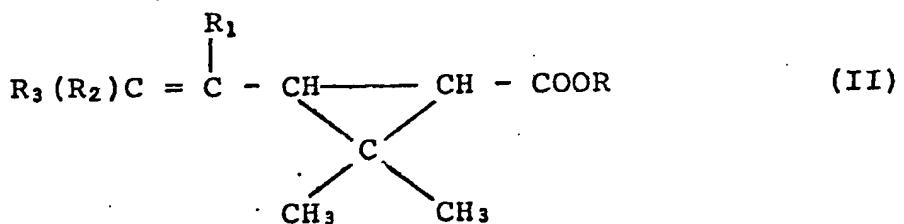
Die synergistische Wirksamkeit bestimmter Ester gemäß der Erfindung wird in Tests bestimmt, bei denen die LD₅₀ des Insektizids in µg pro weiblicher Fliege mittels des oben

beschriebenen Verfahrens an nicht behandelten Fliegen und an Fliegen bestimmt wird, die mit 2 µg/Fliege des synergistischen Präparates Sesamex (2-(3,4-Methylendioxyphenoxy)-3,6,9-trioxaundecan) vorbehandelt worden sind. Es werden die folgenden Ergebnisse erhalten:

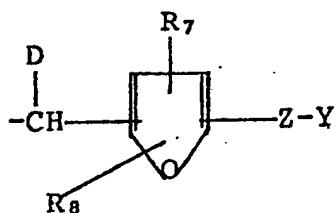
Aktive Verbindung	nur aktive Verbindung	aktive Verbindung + synergistisches Präparat	angenäherter synergistischer Faktor
5-Benzyl-3-furylmethyl-(+)-trans-chrysanthemat	0,0054	0,00057	9,4
5-Benzyl-3-furylmethyl-(±)-cis-trans-chrysanthemat	0,010	0,00079	13
P 21C	0,0065	0,00033	19
P 21D	0,0058	0,00046	12
P 21F	0,013	0,00033	39
P 21G	0,0083	0,00037	22
A{(+)-trans-(3-cis-but-1-enyl)-isomer}	0,0042	0,00033	13
A{(+)-cis-(3-cis-but-1-enyl)-isomer}	0,0074	0,0012	6

Patentansprüche

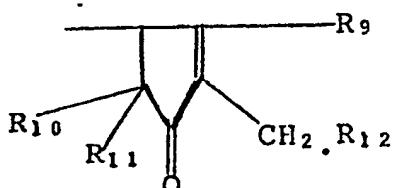
1 Verbindung, dadurch gekennzeichnet, daß dieselbe die allgemeine Formel



aufweist, in der R_1 Wasserstoff oder eine Methylgruppe, R_2 ein Wasserstoffatom oder ein Halogenatom oder Alkylgruppe, R_3 ein Wasserstoffatom oder ein Halogenatom, Alkylgruppe (die unterschiedlich gegenüber R_2 dann ist, wenn R_2 eine Alkylgruppe darstellt) oder Carboalkoxygruppe ist, die wenigstens zwei Kohlenstoffatome in dem Alkoxyrest aufweist wenn R_2 eine Methylgruppe oder R_2 und R_3 zusammen mit dem Kohlenstoffatom, mit dem dieselben verknüpft sind, einen Cycloalkylenring darstellt, der wenigstens eine endocyclische Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung aufweist; unter der Voraussetzung, daß (a) R_2 und R_3 jeweils lediglich ein Wasserstoffatom sind, wenn R_1 eine Methylgruppe ist und (b) R_3 wenigstens zwei Kohlenstoffatome aufweist, wenn R_1 und R_2 jeweils ein Wasserstoffatom sind; und R ist (a) ein Wasserstoffatom (oder ein Salz oder Säurehalogenidderivat der Säure) oder eine Alkylgruppe ist, oder (b) eine Gruppe der Formel

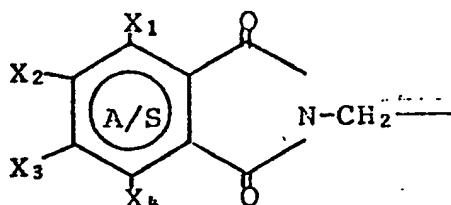


(III)



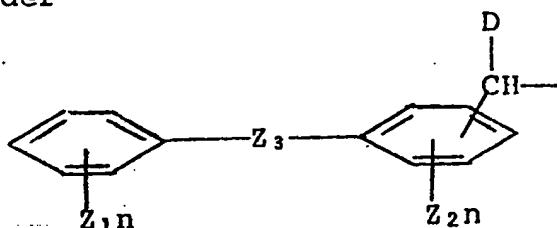
(IV)

oder



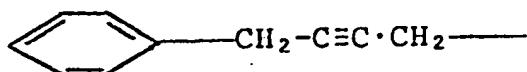
(V)

oder



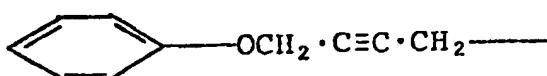
(VI)

oder



(VIA)

oder



(VIB)

ist, wobei Z darstellt -O-, -S-, -CH oder -CO-, Y darstellt ein Wasserstoffatom oder eine Alkyl-, Alkenyl- oder Alkynylgruppe oder eine Aryl- oder Furylgruppe, die in dem Ring nicht substituiert oder durch eine oder mehrere Alkyl-, Alkenyl-, Alkoxy- oder Halogengruppen substituiert ist, R₇ und R₈, die gleich oder unterschiedlich sein können, jeweils ein Wasserstoffatom oder eine Alkyl- oder Alkenylgruppe sind, R₉ ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe ist, R₁₀ und R₁₁, die gleich oder unterschiedlich sein können, jeweils ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe sind, R₁₂ ein organischer Rest mit einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Ungesättigtheit in einer -Stellung gegenüber der CH-Gruppe, mit der R₁₂ verknüpft ist, aufweist, das A/S ein aromatischer Ring oder ein Dihydro- oder Tetrahydroanaloges desselben ist, x₁, x₂, x₃ und x₄, die gleich oder unterschiedlich sein können, sind jeweils ein Wasserstoffatom, Chloratom oder eine Methylgruppe, Z₃ ist -CH₂- oder -O- oder -S- oder -CO-, D ist H, CN oder -C≡CH, Z₁ und Z₂, die gleich oder unterschiedlich sein können, sind jeweils ein Chloratom oder eine Methylgruppe und n = 0, 1 oder 2, unter der Voraussetzung, daß R kein Wasserstoffatom (oder ein Säurechloridderivat der Säure) oder eine Äthyl- oder Allethronylgruppe ist, wenn R₁ Wasserstoff ist, R₂ und R₃ jeweils Chlor darstellen und die Verbindung racemisch ist.

2. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R₂ ein Wasserstoffatom oder ein Halogenatom oder Alkylgruppe, R₃ ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe oder R₂ und R₃ zusammen mit dem Kohlenstoffatom, mit dem dieselben verknüpft sind, einen Cycloalkylenring darstellen, der wenigstens eine endocyclische Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung aufweist.

3. Verbindung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß R₂ ein Wasserstoffatom und R₃ eine Alkylgruppe mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen darstellen.
4. Verbindung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß R₁ und R₂ jeweils ein Wasserstoffatom und R₃ eine Äthylgruppe darstellen.
5. Verbindung nach Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß R³ ein Halogenatom und R₁ und R₂ jeweils ein Wasserstoffatom darstellen.
6. Verbindung nach Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß R₁ ein Wasserstoffatom, R₂ eine Alkylgruppe und R₃ eine Alkylgruppe darstellen, die von R₂ unterschiedlich ist.
7. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R₂ eine Carboalkoxygruppe darstellt (die wenigstens 2 Kohlenstoffatome in dem Alkoxyrest enthält, wenn R₃ Methylgruppe darstellt), R₃ ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe und R₁ ein Wasserstoffatom darstellen.
8. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R₂ und R₃, die gleich oder unterschiedlich sein können, jeweils Chlor oder Brom darstellen und R₁ ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe ist.
9. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R₂ eine Carboalkoxygruppe, R₃ Chlor oder Brom und R₁ ein Wasserstoffatom darstellen.

10. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens ein R₂ und R₃ ein Halogenatom und R ein Wasserstoffatom darstellen.

11. Verbindung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß R (a) eine 3-Furylmethylgruppe der Formel III darstellt, wobei R₇ und R₈ jeweils ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe, Z CH₂, O oder CO und Y eine Phenylgruppe darstellen, die in dem Ring nicht substituiert oder substituiert ist durch eine Methyl-, Methoxy- oder Chlorgruppe oder (b) eine Cyclopentenoneylgruppe der Formel IV oder eine Phthalimidomethylgruppe der Formel V oder (c) eine substituierte Benzylgruppe der Formel VI darstellt, wobei Z₁ und Z₂ jeweils ein Wasserstoffatom und Z₃, O oder CH₂ darstellen.

12. Verbindung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß R 5-Benzyl-3-furylmethyl, Allethronyl, Pyrethrionyl oder Tetrahydronaphthalimidomethyl, 3-Benzylbenzyl oder 3-Phenoxybenzyl, α -Cyano-3-phenoxybenzyl, α -Cyano-3-benzylbenzyl oder α -Cyano-5-benzyl-3-furylmethyl ist.

13. Verbindung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß R Methyl, Äthyl oder tert.-Butyl ist.

14. Verbindung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß R ein Wasserstoffatom oder ein Säurechlorid oder ein Salz der Säure darstellt.

15. Verbindung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der 3-Substituent an dem Cyclopropanring in der trans-Konfiguration zu dem Cyclopropanring vorliegt.

16. 5-Benzyl-3-furylmethyl-2,2-dimethyl-3-(but-1-enyl)-cyclopropancarboxylat; 5-Benzyl-3-furylmethyl-2,2-dimethyl-3-(2-chlorvinyl)-cyclopropancarboxylat; 5-Benzyl-3-furylmethyl-2,2-dimethyl-3-(2,2-dichlorvinyl)-cyclopropancarboxylat; 5-Benzyl-3-furylmethyl-2,2-dimethyl-3-(2,2-dibromvinyl)cyclopropancarboxylat; 3-Phenoxybenzyl-2,2-dimethyl-3-(2,2-dichlorvinyl)cyclopropancarboxylat; α -Cyano-5-benzyl-3-furylmethyl-2,2-dimethyl-3-(2,2-dichlorvinyl)-cyclopropancarboxylat oder α -Cyano-3-phenoxybenzyl-2,2-dimethyl-3-(dichlorvinyl)-cyclopropancarboxylat.

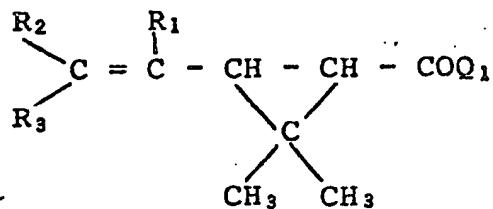
17. 2,2-Dimethyl-3-(but-1-enyl)-cyclopropancarbonsäure; 2,2-Dimethyl-3-(2-chlorvinyl)-cyclopropancarbonsäure; oder 2,2-Dimethyl-3-(2,2-dibromvinyl)-cyclopropancarbonsäure, und Säurechloride und Alkalimetallsalze derselben.

18. Verbindung nach Ansprüchen 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, daß dieselbe in Form eines (+)-trans-Isomer, (\pm)-trans-Isomer, eines (\pm)-cis-Isomer, oder eines (\pm)-cis-trans-Isomer vorliegt.

19. (+)-cis-{1R,3S}-2,2-Dimethyl-3-(but-1-enyl)-cyclopropancarbonsäure oder 2,2-Dimethyl-3-(2,2-dichlorvinyl)-cyclopropancarbonsäure in Form eines (+)-trans-{1R,3R} oder (+)-cis-{1R,3S} -Isomer.

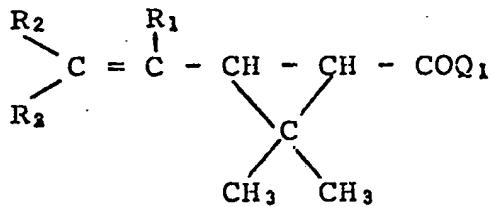
20. Verfahren zum Herstellen eines Cyclopropanderivates, dadurch gekennzeichnet, daß eine Verbindung gemäß Anspruch 1 durch ein Verfahren hergestellt wird, bei dem eine Cyclopropancarbonsäure oder veresterbares Derivat

derselben der Formel:

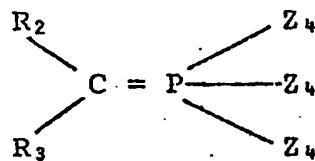


mit einem Alkohol oder veresterbarem Derivat desselben der Formel RQ zur Umsetzung gebracht wird, wobei R_1 , R_2 , R_3 und R die im Anspruch 1 angegebene Bedeutung besitzen, und Q_1 und Q funktionelle Gruppen darstellen, die unter Ausbilden einer Esterverknüpfung sich miteinander umsetzen.

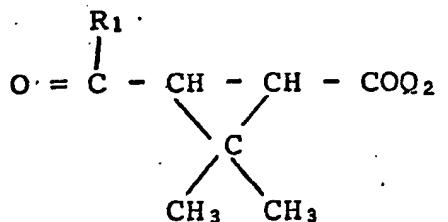
21. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß das veresterbare Derivat der Formel



hergestellt wird durch Umsetzen eines Phosphorans der Formel:

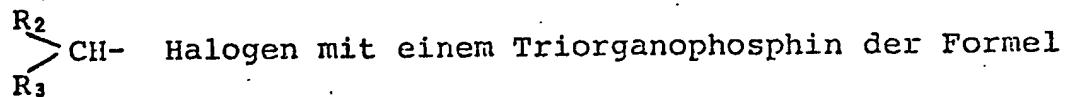


mit einer Carbonylverbindung der Formel:



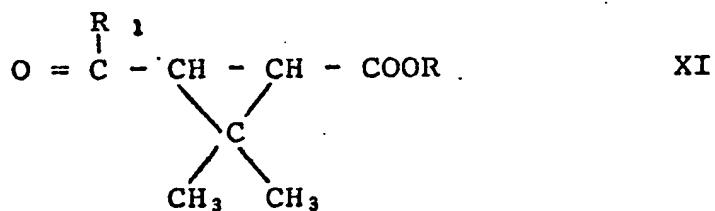
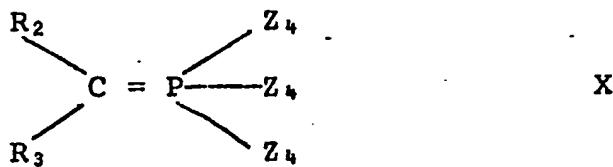
wobei R_1 , R_2 und R_3 die im Anspruch 1 definierte Bedeutung besitzt, Z_4 einen organischen Rest darstellt, der ein beständiges Triorganophosphoroxid bildet und Q_2 eine Alkoxygruppe darstellt, wobei gegebenenfalls der sich ergebende Alkylester in ein anderes veresterbares Derivat umgewandelt wird.

22. Verfahren nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß das Phosphoran X durch Umsetzen eines substituierten Methylhalogenids der Formel



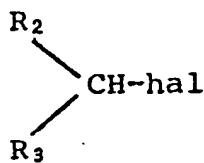
PZ_3^4 hergestellt wird, und gegebenenfalls das erhaltene quaternäre Phosphoniumhalogenid mit einer Base umgesetzt wird, zwecks Durchführen der Dehydrohalogenierung.

23. Verfahren zum Herstellen eines Cyclopropanderivates, dadurch gekennzeichnet, daß eine im Anspruch 1 definierte Verbindung hergestellt wird durch Umsetzen eines Phosphorans der Formel X mit einem Cyclopropanderivat der Formel XI:



wobei R, R₁, R₂ und R₃ die im Anspruch 1 angegebene Bedeutung besitzen und Z₄ ein organischer Rest ist, der ein beständiges Triorganophosphoroxid ausbildet.

24. Verfahren nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß das Phosphoran hergestellt wird durch Umsetzen eines substituierten Methylhalogenides der Formel:



mit einem Triorganophosphin der Formel PZ_3^3 und gegebenenfalls Umsetzen des sich ergebenden quaternären Phosphoniumhalogenides mit einer Base zwecks Durchführen der Dehydrohalogenierung.

25. Insektizide Masse, die eine aktive Verbindung zusammen mit einem Verdünnungsmittel oder Träger enthält, dadurch gekennzeichnet, daß die aktive Verbindung die Verbindung gemäß den Ansprüchen 1 - 19 darstellt, wobei R eine Gruppe der Formel III, IV, V, VI, VIA oder VIB, wie im Anspruch 1 definiert, ist.

26. Masse nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, daß dieselbe einen Pyrethrumsynergisten enthält.

27. Masse nach Ansprüchen 25 oder 26, dadurch gekennzeichnet, daß dieselbe Pyrethrin oder eine Komponente desselben oder ein anderes synthetisches Pyrethroid enthält.

28. Anwenden eines synthetischen Pyrethroid als Insektizid, dadurch gekennzeichnet, daß das Pyrethroid ein solches gemäß irgendeinem der Ansprüche 1 - 19 ist, wobei R eine Gruppe der Formel III, IV, V, VI, VIA oder VIB darstellt.

29. Verfahren zur Eindämmung von Insekten durch Anwenden eines synthetischen Pyrethroids bei einem Insekt oder dem Insektenbefall ausgesetzten Umwelt, dadurch gekennzeichnet, daß das Pyrethroid ein solches gemäß den Ansprüchen 1 bis 19 darstellt, wobei R eine Gruppe der Formel III, IV, V, VI, VIA oder VIB darstellt.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.